Chemistry Lib.

Library of

Wellesley College.

Purchased from
The Horsford Fund.

No 75580

Digitized by the Internet Archive
in 2013

http://archive.org/details/gmelinkrautshand32gmel

F661
Chemistry
QD
151
G5
1905
3:2

T5580

MOLYBDÄN.

Ältere Literatur.

Scheele. *Opusc.* **1**, 200.
Ilsemann. *Crell. Ann.* **1787** I, 407.
Heyer. *Crell. Ann.* **1787** II, 21 u. 124.
Hjelm. *Crell. Ann.* **1790** I, 39; — **1791** I, 179, 248, 266, 353 u. 429; II, 59; — **1792** I, 260; II, 358; — **1794** I, 238.
Richter. *Über die neueren Gegenstände der Chemie* I, 49; II, 97; X, 86.
Hatchett. *Phil. Trans.* **1795**, 323; *Crell. Ann.* **1797** I, 314, 417 u. 498.
Bucholz. *Scher. J.* **9**, (1803) 485. — *A. Gehl.* **4**, 598.
Brandes. *Schw.* **29**, (1820) 325 u. 331.
Berzelius. *Schw.* **22**, (1817) 51. — *Ann. Chim. Phys.* **17**, (1821) 5. — *Pogg.* **4**, (1825) 153; **6**, (1826) 331 u. 369; **7**, (1826) 261.
Svanberg u. Struve. *K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **1848**, 1; *J. B.* **1847** u. **1848**, 408.
Berlin. *J. prakt. Chem.* **49**, 444; *J. B.* **1850**, 307.
Zenker. *J. prakt. Chem.* **58**, 257 u. 486: *J. B.* **1853**, 355.
Struve. *Bull. Acad. Pétersb.* **12**, 142; *J. B.* **1854**, 346.
Blomstrand. *J. prakt. Chem.* **71**, 449; **77**, 88; **82**, 433; *J. B.* **1857**, 191; **1859**, 164; **1861**, 239.
Debray. *Compt. rend.* **46**, 1098; **66**, 702 u. 732; *J. B.* **1858**, 156; **1868**, 221, 223 u. 225. — *Bull. soc. chim.* [2] **5**, 404; *J. B.* **1866**, 794.
Delafontaine. *Arch. phys. nat.* [2] **23**, 5; **30**, 232; *J. B.* **1865**, 215; **1867**, 233.
Ullik. *Ann.* **144**, 204, 320; *J. B.* **1867**, 225. — *Ber. Wien. Akad.* [II] **60**, 295: *J. B.* **1870**, 365.
Liechti u. Kempe. *Ann.* **170**, 344; *J. B.* **1873**, 284.

Synonym: *Wasserblei* (später Synonym für Molybdänglanz).

Übersicht: A. Geschichte, S. 875. — B. Vorkommen, S. 875. — C. Verarbeitung der natürlichen Molybdänverbindungen auf Molybdat bzw. MoO_3, S. 877. — D. Darstellung, S. 878. — E. Physikalische Eigenschaften, S. 880. — F. Chemisches Verhalten, S. 881. — G. Atomgewicht, S. 884. — H. Verwendung des Molybdäns und seiner Verbindungen, S. 884. — J. Analytisches, S. 885.

A. Geschichte. — Scheele entdeckte 1778 die Molybdänsäure in dem bis dahin mit dem Graphit verwechselten Molybdänglanz. Hjelm stellte aus ihr 1782 zuerst das Metall dar; Bucholz und Berzelius machten sich dann zunächst um das Studium des Metalls und seiner Verbindungen verdient.

B. Vorkommen. — Molybdän kommt in der Natur gediegen nicht vor. Außer in den unten angeführten speziellen Molybdänmineralien findet es sich als *Molybdänocker*, MoO_3. Grey u. Lottsom (*Dana, Miner.* **1854**, 144; *Brit. Miner.* **1858**, 348); Breithaupt (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **17**, (1858) 125); Nordenskjöld (*Oefvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **17**, (1860) 300; *Pogg.* **112**, (1861) 160); Des Cloizeaux (*N. Repert.* **1867**, 26); nach Dana (a. a. O., 201). Chemische Zus. des Molybdänockers nicht MoO_3, sondern $Fe_2O_3, 3MoO_3, 7.5H_2O$, Schaller (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **23**, 297; *C.-B.* **1907** I, 1454; *Z Kryst.* **43**, 331; *C.-B.* **1907** II, 729); dieselbe Zus. mit 7 Mol. H_2O. Guild (*Am. J. sci.* (*Sill.*)

[4] **23**, 455; *C.-B.* **1907** II, 1104). Als *blaues Oxyd* (MoO_2,4MoO_3(?)), auch *Ilsemannit* genannt (in Bleiberg, Kärnten). Höfer (*N. Jahrb. Miner.* **1871**, 566; Dana (a. a. O., 202). Über ein natürlich vorkommendes *Ferrimolybdat* s. Owen (*Compt. rend.* **35**, 50; *J. B.* **1852**, 887). Ist nach Genth (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **28**, 242; *J. B.* **1859**, 804) wahrscheinlich nur ein Gemenge von Molybdänocker und Brauneisenstein. Ferrimolybdat, genannt „Molybdit" s. bei Schaller (*Z. Kryst.* **44**, (1907) 9; *C.-B.* **1908** I, 62); s. a. vorher bei Molybdänocker. Vgl. auch Dana (a. a. O., 202) und Bd. IV, Abt. 2 bei Kapitel „Eisen". Über *Pateraït*, sehr unreines Kobaltomolybdat, s. von Hauer (*Jahrb. Geol. Reichsanst.* **7**, (1856) 196); Jokely (ebenda **8**, (1857) 35); Laube (ebenda **14**, (1863) 303); vgl. auch Bd. V, Abt. 1, S. 552. Über Analyse eines Mo-Minerals von Stilo in Kalabrien und über die Existenz eines Ferrotetramolybdats vgl. Spica (*Gazz. chim. ital.* **24** I, 97; *J. B.* **1894**, 651). Über Molybdängehalt der beim Verschmelzen von Kupferschiefer im Mansfeld'schen sich bildenden *Eisensauen* siehe Heine (*J. prakt. Chem.* **9**, (1836) 204) und Bd. IV, Abt. 2, bei Kap. „Eisen"; über geringe Mengen Molybdän im vanadinhaltigen Eisenbohnerz von Xaverloh am Harz, Braun (*Z. anal. Chem.* **6**, 86; *J. B.* **1863**, 853); über eventuellen Molybdängehalt von Roheisen und Frischschlacken, Wöhler (*Mineralanalyse, Göttingen* **1861**, 167, 170); über Mo in *Zinnhärtlingen* (Analyse), R. Fresenius u. Hintz (*Z. anal. Chem.* **24**, 412; *J. B.* **1885**, 1940); Mo im *Scheelit*, Traube (*N. Jahrb. Miner., Beil.-Bd.* **7**; *J. B.* **1892**, 780); über Mo-Gehalt von Rutil, Deville (*Compt. rend.* **49**, (1859) 210); Giles (*Chem. N.* **76**, 137; *J. B.* **1897**, 681); Mo im Thorianit, Evans (*Proc. Chem. Soc.* **24**, 60; *J. Chem. Soc.* **93**, 666; *C.-B.* **1908** I, 1762); über Mo in den Gesteinen der Vereinigten Staaten von Amerika: Hillebrand (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **6**, 209; *C.-B.* **1899** I, 449); ferner *Chem. Ztg.* **31**, (1907) 707. In den gelben Krusten der Fumarole im Krater des Vesuvs wurden kleine Mengen von Mo gefunden. Das von Scacchi (bei Rammelsberg *Ber.* **13**, 250; *Chem. N.* **41**, 116; *J. B.* **1880**, 337) in den Krusten angenommene neue Metall „Vesbium" ist ein Gemenge von Mo und Cu. Phipson (*Chem. N.* **65**, 217; *J. B.* **1892**, 772).

Mo in Pflanzen, Demarçay (*Compt. rend.* **130**, 91; *C.-B.* **1900** I, 400); Mo im menschlichen Kot, (nach Demarçay) Oefele (*Pharm. C.-H.* **46**, 683; *C.-B.* **1905** II, 906). Das Vorkommen des Mo in der Sonne kann nicht entschieden werden. Hutchins u. Holden (*Phil. Mag.* [5] **24**, 325; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **34**, 451; *J. B.* **1887**, 343).

Spezielle Molybdänmineralien [in alphabetischer Folge, mit besonderer Benutzung von Dana (*Descriptive Mineralogy*, VI. Ed., **1904**)].

Belonesit. $MgMoO_4$? Tetragonal. Von einem Bruchstück eines ehemaligen Felsens eingeschlossen in der Vesuv-Lava von 1872. Scacchi (*Mem. Acad. Napoli* **1**, Nr. 5, **1883** bzw. **1886**).

Molybdänglanz. Molybdänit, Wasserblei. MoS_2. Hexagonal (?). In Felsen, auf Zinnerzlagerstätten und Magneteisenlagern: Gotthard, Schlackenwald und Zinnwald (Böhmen), Arendal, Altenberg und Ehrenfriedersdorf (Sachsen) und an anderen Orten. Schon erwähnt bei Dioscorides; Plinius; Agricola; Wallerius (*Mineralogia* **1747**, 131); Linnaeus (*Systema Naturae* **1748**, **1768**); Cronstedt (*Mineralogie* **1758**, 139); Scheele (*Opuscula* **1**, (1778); Hjelm (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **1782**, **1788** bis **1793**); Kirwan (*Elem. of Miner.* **1796**); Brongniart (*Traité élément. Minér.* **2**, (1807) 92); Websky (*48. Jahresber. Schles. Ges.* **42**; *J. B.* **1870**, 1272); Schulten (*Geolog. Föreningens i Stockholm Förh.* **11**, (1889) 401); Jannasch u. Wasowicz (*J. prakt. Chem.* [2] **45**, 94, 101; *J. B.* **1892**, 2501); Turner (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **5**, 421; *C.-B.* **1898** II, 226); Zambonini (*Z. Kryst.* **40**, 206; *C.-B.* **1905** I, 952); Neumann (*Chem. Ztg.* **29**, (1905) 1186; *C.-B.* **1906** I, 74); Gilbert (*Z. öffentl. Chem.* **12**, 263; *C.-B.* **1906** II, 913); Brauns (*C.-B. Miner.* **1908**, 97; *C.-B.* **1908** I, 1321); Dana (a. a. O., 41).

Powellit. $CaMoO_4$ (auch $CaWO_4$ ist anwesend). Tetragonal. Fundort Peacock-Erzgang im Distrikt der „Seven Devils" Mine im westlichen Idaho. Melville (*Am. J. sci.* (*Sill.*) **41**, (1891) 138); Schaller (*Z. Kryst.* **44**, (1907) 9; *C.-B.* **1908** I, 62); Dana (a. a. O., 989).

Wulfenit. Gelbbleierz, Molybdänbleispat. $PbMoO_4$. Tetragonal. Vorkommen: Bleiberg und Schwarzenbach in Kärnten, Ruskitza, Rézbánya, Szaska, Moldawa, Annaberg, Schneeberg, Badenweiler u. a. O. Analysen: Jost (*Z. Kryst.* **7**, (1883) 592); Smith (*Am. J. sci.* (*Sill.*) **20**, (1855) 245); Allen (*Chem. N.* **44**, (1881) 203); Reinitzer (*Z. Kryst.* **8**, (1884) 587); s. auch Dana (a. a. O., 5. Aufl., S. 608). Siehe ferner v. Born (*Lithophylacium Bornianum* **1**, (1772) 90); v. Jacquin (*Miscell. Austr.* **2**, (1781); Wulfen (*Abhandl. K. Bleisp.* **1785**); de Lisle (*Cristall.* **3**, (1783) 387); Werner (*Bergm. J.* **1789**, 384); Kirwan (*Elem. of Miner.* **2**, (1796) 212); Haüy (*Traité de Minér.* **3**, (1801) 353); Beudant (*Handb.* **2**, (1832) 664); v. Haidinger (*Handb. bestimm. Mineralogie* **1841**, 504); Wöhler (*Ann.* **102**, (1857) 383); Dauber (*Pogg.* **107**, (1859) 267); des Cloizeaux (*De l'emploi des propriétés opt. biréf. en Minér.* **2**, (1859) 18); Schrauf (*Ber. Wien. Akad.* [I] **63**, (1871) 176, 184; *N. Jahrb. Miner.* **1871**, 163, 637; *Chem. N.* **23**, 230, 246; *Proc. Roy. Soc.* **19**, 451); Höfer (*N. Jahrb. Miner.* **1871**, 80); Silliman (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **6**, **128**; *J. B.* **1873**, 1184); Frenzel (*N. Jahrb.*

Miner. **1873**, 946); Zerreuner (*Miner. Mitt.* **1874**, 91; *N. Jahrb. Miner.* **1874**, 634; *J. B.* **1874**, 1271); Koch (*Z. Kryst.* **6**, (1882) 389); v. Koksharoff (*Miner. Rußl.* **8**, 408); v. Zepharovich (*Z. Kryst.* **8**, (1884) 583); Tacconi (*Z. Kryst.* **32**, 498; *C.-B.* **1900** II, 137); Mennicke (*Z. öffentl. Chem.* **6**, 245; *C.-B.* **1900** II, 445); Pelloux (*Atti dei Linc.* [5] **9**, II, 13; *C.-B.* **1900** II, 543); Goodenough (*Privat-Mitt.*) bei Dana (a. a. O., 991); Dana (a. a. O., 989).

C. Verarbeitung der natürlichen Molybdänverbindungen auf Molybdat bzw. MoO_3.

a) *Aus Molybdänglanz.* — 1. Man erhitzt Stücke Molybdänglanz in einem Rohr von schwer schmelzbarem Glase im Luftstrom, bis alles oxydiert und das MoO_3 sublimiert ist. Wöhler (*Ann.* **100**, 376; *J. B.* **1856**, 374). — 2. Man röstet den mit einem gleichen Vol. reinen Sandes gemischten fein zerriebenen Molybdänglanz in Anteilen von 150 g auf einer flachen Eisenschale unter Umrühren, bis die M. gelb geworden ist, und zieht das gebildete MoO_3 mit NH_3 aus. Der Rückstand wird, falls er noch MoS_3 enthält, aufs neue geröstet. Aus der Lsg. fällt man vorhandenes Cu durch Eintropfen von nicht zu viel NH_4HS, filtriert, verdampft zur Trockne, löst den Rückstand wieder in verd. NH_3, filtriert die ungelöst bleibenden Verunreinigungen ab und verdampft die Lsg. bis zur Kristallisation des Ammoniummolybdats. Brunner (*Dingl.* **150**, 372; *J. B.* **1858**, 156). Wöhler (*Mineralanalyse, Göttingen* **1861**, 149). Svanberg u. Struve dampfen die ammoniakalische Lsg. nach Zusatz von etwas überschüssigem K_2CO_3 ein und glühen den Rückstand im Platintiegel. Beim Auflösen in W. bleiben Al_2O_3 und CuO zurück. Die Lsg. wird aufs neue zur Trockne gebracht und der Rückstand mit 2 T. S im Porzellantiegel schwach geglüht, bis S völlig weggebrannt ist. Man kocht mit W. aus, dekantiert fast siedend und kocht, um H_3PO_4 völlig auszuziehen, das rückständige MoS_3 wiederholt mit W. und etwas K_2CO_3 aus, bis es rein schwarz ist; dann behandelt man es mit HCl-haltigem, schließlich mit h. W. So wird es sehr fein verteilt erhalten und liefert beim Rösten wie auch beim Behandeln mit HNO_3 reines MoO_3. Svanberg u. Struve (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **1848** I, 9). — 3. Durch Verpuffen von Molybdänglanz mit KNO_3, Auslaugen, Auskristallisierenlassen der Salze und Versetzen der konz. Mutterlauge mit HNO_3. Luchs (*Arch. Pharm.* [2] **93**, 293; *J. B.* **1858**, 156).

b) *Aus Gelbbleierz.* α) *Durch Zersetzung mit Säuren.* — 1. Man behandelt das fein gepulverte Erz zur Entfernung von $ZnCO_3$ und FeO (oder $CaCO_3$, Ullik) längere Zeit unter öfterem Umrühren mit verd. HCl, wäscht durch Dekantieren und zersetzt hierauf durch Erhitzen mit konz. HCl. Die M. wird zur Trockne verdampft, zerrieben und mit NH_3 digeriert, wobei sich neben unlöslichem basischen Bleichlorid Ammoniummolybdat bildet, dessen Lsg. abfiltriert und zur Kristallisation verdunstet wird. Die Mutterlauge von den Kristallen oder auch die ganze Salzlösung gibt beim Versetzen mit HNO_3, Verdunsten zur Trockne und Ausziehen mit W. ungelöst bleibendes MoO_3. Wöhler (*Mineralanalyse*, 146). Ullik (*Ann.* **144**, 205; *J. B.* **1867**, 225) beseitigt das $PbCl_2$ möglichst durch Auskristallisieren, den Rest des Pb durch H_2SO_4 und reinigt die Lsg. des Ammoniumsalzes durch Eintropfen von NH_4HS. — 2. Man erhitzt das fein gepulverte Erz in Anteilen von etwa 2.5 kg mit dem $1^1/_4$-fachen Gewicht konz. H_2SO_4 in Eisen- oder Porzellanschalen unter gutem Umrühren, bis es vollkommen weiß geworden ist, und hierauf bis zum anfangenden Verdampfen der Säure, wodurch ein blauer Brei gebildet wird. Dieser wird zur Abscheidung des $PbSO_4$ nach dem Erkalten mit viel W. vermischt, worauf man die Lsg. der H_2MoO_4 abgießt, filtriert und unter Zusatz von etwas HNO_3 bis zum anfangenden Verdampfen der H_2SO_4 verdunstet. Hierbei scheidet sich H_2MoO_4 als weißer Nd. ab, daher beständig umgerührt werden muß. Nachdem die meiste H_2SO_4 abgeraucht ist, verdünnt man die M. mit W., filtriert H_2MoO_4 ab und wäscht, zuletzt mit salpetersäurehaltigem Wasser. Aus dem Filtrat und dem Waschwasser erhält man durch neues Verdunsten noch etwas H_2MoO_4. Die so erhaltene Säure ist phosphorsäurefrei; ihre Menge beträgt

34.9% des von Karbonaten befreiten Gelbbleierzes. Elbers (*Ann.* **83**, 215; *Wöhler's Mineralanal.*, 147; *J. B.* **1852**, 373). — Delffs (*Pogg.* **85**, 450; *J. B.* **1852**, 371) zersetzt das Gelbbleierz mit HNO_3; weniger zweckmäßig. Elbers. Von Wich.

β) *Durch Zersetzung mit Alkalikarbonaten.* — Man schmilzt das gepulverte Erz mit dem gleichen Gewicht Na_2CO_3 in einem eisernen oder hessischen Tiegel, gießt die geschmolzene M. mit der Vorsicht aus, daß das Salz von darunter befindlichem PbO möglichst getrennt wird, löst es in h. W., fällt eine kleine Menge Pb durch ein Gemisch von NH_3 und $(NH_4)_2CO_3$ und verdampft das Filtrat mit überschüssiger HNO_3 zur Trockne. Dem Rückstande entzieht man $NaNO_3$ durch Auswaschen, wobei MoO_3 ungelöst bleibt. Christl (*Dingl.* **124**, (1852) 398). Elbers setzt zur Schonung des eisernen Tiegels 1/3 T. Eisenfeile zu. Oder er schmilzt, um die leicht erfolgende Durchbohrung des (hessischen) Tiegels zu verhindern, das Erz mit demselben Gewicht verkohlten Weinsteins, wodurch das Blei metallisch abgeschieden, aber kein MoO_3 reduziert wird. So wird zwar etwas weniger, aber reineres MoO_3 erhalten. Elbers.

γ) *Durch Zersetzung mit Alkalisulfiden.* — Man schmilzt das gepulverte Erz mit gleichviel verkohltem Weinstein und ebensoviel S zusammen, löst das gebildete Natriummolybdänsulfid in W. und fällt durch verd. H_2SO_4 MoS_3. Nach dem Auswaschen, Trocknen und Glühen in einem bedeckten Tiegel hinterläßt es kristallinisches MoS_2, aus dem, wie aus dem Molybdänglanz, MoO_3 erhalten wird. Wöhler (*Mineralanalyse, Göttingen* **1861**, 147). Auch durch Kochen mit K_2CO_3 und Schwefel, Mauriti (*Jahrb. prakt. Pharm.* **23**, 138; *J. B.* **1851**, 348), mit Natronlauge und Schwefelblumen, Wöhler (*Ann.* **95**, 374; *J. B.* **1855**, 373), durch Übergießen mit wss. NH_3 und Einleiten von H_2S, Wicke (das.), durch Schmelzen mit Schwefelleber, Wittstein (*Repert.* [2] **73**, 155; *J. B.* **1852**, 371) läßt sich das Gelbbleierz zerlegen. — Buchner u. Mahla (*Ann.* **83**, 320; *J. B.* **1852**, 374) erhitzen das mit Kienruß gemengte Erz im trocknen Cl, trennen $MoCl_5$ von beigemengtem Bleichlorid durch A., verdunsten die alkoh. Lsg. und oxydieren mit HNO_3. S. über die Darstellungsweisen auch von Wich (*Ann.* **118**, 43; *J. B.* **1861**, 237).

Aus dem nach einigen dieser Methoden gewonnenen Ammoniummolybdat wird durch Übersättigen mit HNO_3, Abdampfen und Auswaschen mit W. MoO_3 als ungelöst bleibender Rückstand erhalten. — Oder man röstet das Ammoniumsalz in dünner Schicht auf flachen Porzellanschalen, wobei jedoch das zurückbleibende MoO_3 einen Stich ins Gelbgrüne oder Graugrüne zeigt. Ullik (*Ann.* **144**, 205; *J. B.* **1867**, 225). — S. auch bei WO_3.

Über Verarbeitung von Molybdänglanz auf metallisches Mo s. bei D. (17) u. (18) S. 880.

D. Darstellung. — 1. Man erhitzt in einem Porzellanrohr MoO_3 in trocknem H und läßt darin erkalten. Berzelius. Hierbei wendet Berzelius Weißglut, Wöhler (*Ann.* **94**, 372; *J. B.* **1855**, 373) starke, Rammelsberg (*Pogg* **127**, (1866) 284) mehrstündige Rotglut, Debray zuerst niedrige Temp., dann Weißglut an. Arbeitet man bei 600°, so können kleine Mengen von reinem Mo in wenigen Stunden hergestellt werden. (Einzelheiten im Original.) Guichard (*Compt. rend.* **125**, 105; *C.-B.* **1897** II, 470; *Bull. soc. chim.* [3] **17**, (1897) 902). Um Mo völlig rein zu erhalten, darf MoO_3 nicht in Porzellan oder Glas, aus denen es Spuren von SiO_2 und Al_2O_3 aufnimmt, sublimiert worden sein, sondern nur in Pt. Das sehr voluminöse sublimierte MoO_3 wird in Ammoniummolybdat verwandelt und durch Glühen als dichtes MoO_3 wiedererhalten. Man benutzt H, der durch eine lange Schicht von glühendem Cu gereinigt ist, zuerst bei sehr niedriger, dann bei einer zum Weichwerden des Porzellans fast hinreichenden Hitze, und Röhren von unglasiertem Porzellan. Pt würde sich mit Mo legieren (s. v. d. Pfordten und Vandenberghe unten), aber auch bei Anwendung von Porzellan sind die Teile des Mo, die das Porzellan berührten, unrein geworden und müssen entfernt werden. Debray (*Compt. rend.* **56**, (1863) 732). Nach L. Meyer u. Haass (*Ber.* **6**, (1873) 991), sowie nach Liechti u. Kempe (das.) gelingt es durch H allein schwer, ganz sauerstofffreies Mo zu erhalten, leicht dagegen durch Erhitzen des unvollständig reduzierten Mo in trockenem HCl

(vgl. unten). Eine ausführliche Kritik dieser Darst. (1) und ihrer Modifizierungen s. bei VANDENBERGHE (*Z. anorg. Chem.* **11**, (1896) 385). — 2. MoO_3 wird in einer dünnen Röhre aus Kalk mit einer Knallgasflamme erhitzt, darauf etwa 10 Minuten lang ein intensiver H-Strom durch die Röhre geleitet. WARREN (*Chem. N.* **70**, 102; *J. B.* **1894**, 592). — 3. Mo_3O_8 läßt sich leichter als MoO_3 in H zu Mo reduzieren, am schnellsten im elektrischen Ofen. Am einfachsten legt man die Substanz direkt in eine Aushöhlung am oberen Ende der einen Kohle ein. ROGERS u. MITCHELL (*J. Am. Chem. Soc.* **22**, 350; *C.-B.* **1900** II, 366). — 4. Durch Reduktion der Oxyde bei 800° durch ein Gemisch von H und Wasserdampf mit einem dem Atmosphärendruck gleichen Gesamtdruck, wenn der Druck des Wasserdampfes in dem Gemenge kleiner ist als 350 mm. GUICHARD (*Compt. rend.* **131**, (1900) 998; *C.-B.* **1901** I, 165). — 5. Man bringt MoO_3 in den Kreis der Children'schen Batterie. CHILDREN. — 6. Durch Elektrolyse einer alkal. Lsg. von MoO_3 bei Ggw. von KCN will JUNOT (*Institt.* **1853**, 97; *J. B.* **1853**, 335) Mo erhalten haben. — 7. Durch heftiges Weißglühen irgendeines der Oxyde des Mo, des Ammoniummolybdats oder des sauren Kaliummolybdats im Kohlentiegel. Die Reduktion erfolgt leicht auch schon vor dem Lötrohr auf Kohle unter Na_2CO_3, allein zum Zusammenschmelzen ist heftige Hitze nötig. BERZELIUS. Das so erhaltene Mo enthält 4% bis 5% C und läßt sich erst beim Schmp. des Rh vor dem Knallgasgebläse zusammenschmelzen, wobei man ein Gemenge von Al_2O_3 und CaO als Schmelzmittel anwendet. DEBRAY (*Compt. rend.* **46**, 1098; *J. B.* **1858**, 157). Aus MoO_3 vor dem Knallgasgebläse will CLARKE Mo erhalten haben. — 8. Beim Glühen von Erdalkalimolybdaten mit C auf 1000° bis 1400° spaltet sich Erdalkalioxyd ab, das durch HCl entfernt wird, während Mo unter Entw. von CO gebildet wird. Bei Anwendung von Alkalimolybdaten erhält man gleichzeitig Alkalimetall. So aus Calciummolybdat dargestelltes Mo enthält etwa 3% (8% in einer bei 100° getrockneten Probe, VANDENBERGHE (*Z. anorg. Chem.* **11**, (1896) 385)) C als Karbid. STERNBERG u. DEUTSCH (*D. R.-P.* 69704 (1890); *Dingl.* **289**, (1893) 288; *Ber.* **26**, (1893) 902 (Ref.); *J. B.* **1893**, 564; s. a. *St. u. Eisen* **1893**, Nr. 16). — 9. 300 g MoO_2, das aus pulvrigem reinem Ammoniummolybdat durch $1^1/_2$stündiges Erhitzen in einem schwer schmelzbaren Tiegel im Perrot-Ofen dargestellt ist, werden mit 30 g fein zerriebener Zuckerkohle gemischt und in einem Kohlentiegel 5 bis 6 Min. mit 800 Amp. und 60 Volt behandelt. Wenn Mo nicht vollkommen schmilzt und eine feste Schicht zwischen Tiegel und Schmelzfluß bleibt, ist das Mo kohlenstofffrei. MOISSAN (*Compt. rend.* **120**, 1320; *Bull. soc. chim.* [3] **13**, 966; *J. B.* **1895**, 854). S. a. MOISSAN (*Compt. rend.* **116**, (1893) 1225; *Bull. soc. chim.* [3] **11**, (1894) 857) und bei Molybdänkarbid. S. auch VANDENBERGHE (*Z. anorg. Chem.* **11**, (1896) 385). — 10. Man erhitzt 1 T. MoO_3 mit 1.5 T. KCN in einem lutierten Porzellantiegel, der in einen zweiten mit Tierkohle gefüllten Porzellantiegel eingesetzt ist, 12 Stunden auf Weißglut. Die Operation scheint mit nur 0.7 g MoO_3 ausgeführt zu sein. LOUGHLIN (*Am. J. sci.* (*Sill*). [2] **45**, 131: *J. B.* **1868**, 220; **1869**, 288). — 11. Durch Schmelzen von MoO_2 mit der ber. Menge Bor im elektrischen Ofen in einem Magnesiatiegel. DU JASSONNEIX (*Compt. rend.* **143**, 169; *C.-B.* **1906** II, 668). — 12. In einem elektrischen Ofen mit vertikalen Elektroden wird ein Gemisch von Al_2O_3 und CaO geschmolzen und das Gemenge des zu reduzierenden Oxyds mit Si hinzugefügt. Das entstehende SiO_2 wird verschlackt. Das Mo enthält etwa 2% Si und auch Kohlenstoff. NEUMANN (*Z. Elektrochem.* **14**, 169; *C.-B.* **1908** I, 1669). — 13. Aus 100 g MoO_3, 38 g Al (Feilspänen) und 50 g $CaFl_2$ (als Flußmittel zur Mäßigung der Rk.) nach dem GOLDSCHMIDT'schen Verfahren. Der das Rk.-Gemisch enthaltende hessische Tiegel von dreikantiger Form wird übers Kreuz in einen etwas größeren hineingestellt, der Zwischenraum der beiden Tiegel mit sogen. Eisenthermit (Gemisch von Fe_2O_3 und Al) ausgefüllt und das Ganze in einem Sandhaufen gut isoliert. Unmittelbar nach Einleiten der Rk. in dem Gemisch von MoO_3 und Al wird der Eisenthermit entzündet und dadurch eine sehr langsame Abkühlung der Molybdänschmelze veranlaßt. Erhalten

50 bis 60 g Mo (ber. 67). Rosenheim u. Braun (*Z. anorg. Chem.* **46**, (1905) 311). — 14. Die aluminothermische Darst. wird außerordentlich vereinfacht, wenn man statt MoO_3 das nicht flüchtige MoO_2 verwendet. In einem in Sand eingebetteten Thontiegel wird ein Gemisch von 80 g MoO_2 und 21 g Al-Pulver durch Entzündungsgemisch und Zündkirsche in Rk. gebracht. Ausbeute an geschmolzenem Mo 52 g (93%). Biltz u. Gärtner (*Ber.* **39**, (1906) 3370). Auch Legierungen von Ca, Mg und Al sind zur Reduktion des MoO_3 brauchbar. Watts u. Breckenbridge (*Electrochem. Ind.* **6**, (1908) 237). — 15. Aus 2 Mol. MoO_3 und 3 At. Mischmetall (einer Legierung sämtlicher Cerit- und Yttermetalle). Von dem Gemenge wurden 70 g auf einmal abgebrannt (Zündungsgemisch und Anordnung s. Original). Die Wrkg. ist sehr heftig. Ist Mischmetall im Überschuß, so erhält man Legierungen desselben mit Mo. Weiss u. Aichel (*Ann.* **337**, (1904) 370; *C.-B.* **1905** I, 334). — 16. Durch Glühen der Molybdänchloride in trockenem Wasserstoff. Wöhler (a. a. O.). — 17. Erhitzen von Molybdänit im Moissan'schen Ofen während 5 Min. durch 900 Amp. und 50 Volt. Enthält so nur ein wenig Eisen. Guichard (*Compt. rend.* **122**, 1270; *J. B.* **1896**, 600; *Ann. Chim. Phys.* [7] **23**, 498; *C.-B.* **1901** II, 620). — 18. Durch langsames Zusammenschmelzen von Molybdänglanz (3 Mol.) und CaO (4 Mol.) unter Zusatz von $CaFl_2$ als Flußmittel im elektrischen Ofen. Es kann wohl auch jeder andere Ofen mit genügend hoher Temp. benutzt werden. Muthmann u. Mai (*Ann.* **355**, 100; *C.-B.* **1907** II, 1152). — 19. Aus künstlichem MoS_2 und MoS_3 sowie natürlichem Molybdänglanz in trockenem Wasserstoff. von der Pfordten (*Ber.* **17**, (1884) 731; *J. B.* **1884**, 413). Nach Vandenberghe (*Z. anorg. Chem.* **11**, (1896) 385) ist diese Methode nur genügend, wenn es sich darum handelt, im Gang einer Analyse einige Centigramme Molybdänsulfid zu zersetzen. — 20. Aus Molybdänamalgam durch Abdestillieren des Hg in der Luftleere bei niedriger Temp. Férée (*Compt. rend.* **122**, (1896) 733; *J. B.* **1897**, 895). — 21. Notiz über Darst. von Mo mit Hilfe fl. Luft bei Stavenhagen (*Ber.* **32**, (1899) 3065); s. a. Stavenhagen u. Schuchard (*Ber.* **35**, (1902) 909).

E. Physikalische Eigenschaften. — Nach (1) reduziertes, nachher im Kohlentiegel beim Schmp. des Rh geschmolzenes Mo, das 4% bis 5% C enthält, ist weiß, fast silberglänzend, härter als Topas, durch Borpulver nicht polierbar. Debray. Aschgraues Pulver, das sich an der Luft nicht verändert, durch den Strich Metallglanz annimmt und die Elektrizität leitet. Berzelius. Mattem Ag ähnliches Metallblech. Wöhler. — Nach (6) stahlgrau. — Nach (7) silberweiß, stark metallglänzend. Kleine Teilchen lassen sich breit drücken, ohne zu zerspringen. Ritzt 12-lötiges Silber, schmilzt selbst im heftigsten Essenfeuer nur unvollkommen, so daß man es nur zu kleinen Massen vereinigt erhält. Bucholz. Das reine Molybdän scheint in den höchsten Tempp. unschmelzbar. Debray. — Nach (10) silberglänzend. Loughlin. — Nach (11) (rein) hämmer- und feilbar; ritzt Glas nicht. Du Jassonneix. — Nach (15) Kugeln von silberweißer Farbe und kristallinischem Bruch. Nicht magnetisch. Weiss u. Aichel. — Nach (16) bildet es an der dem Glase anliegenden Seite eine glänzende hellstahlfarbene, an der anderen Seite eine matt zinnweiße Schicht, die sich leicht vom Glase abtrennen läßt und eine gewisse Geschmeidigkeit zeigt. Wöhler. — Nach (18) vollkommen schwefelfrei, sehr hart, wenn es aus eisenhaltigem Glanz, viel weicher, wenn es aus mit HCl ausgekochtem Glanz dargestellt wird. Muthmann u. Mai. — *Dichte* des reinen Mo 9.01 (so auch nach (11), Du Jassonneix); dehnbar und polierbar; läßt sich in der Hitze schmieden; Quarz und Glas werden nicht geritzt. Moissan (*Compt. rend.* **120**, 1320; *Bull. soc. chim.* [3] **13**, 966; *J. B.* **1895**, 854). Nach (1) D. 8.6, Debray; nach (7) 7.5, Hjelm, 8.62, Bucholz; nach (10) 8.56. Loughlin. *Härte* (in Graden der Skala von Mohs) 8.5. Rydberg (*Z. physik. Chem.* **33**, 353; *C.-B.*

1900 I, 1197). Quotient aus *Atomvolumen* durch At.-Gew. (das ist der reziproke Wert der Dichte $\frac{1}{D}$): $\frac{1}{D} \times 100 = 11.5$. DONATH u. MAYRHOFER (*Ber.* **16**, 1588; *J. B.* **1883**, 26). — Mo bei Beziehungen von Sättigungskapazität und At.-Gew. der Elemente: RYDBERG (*Ber.* **19**, 383 (Ref.); *J. B.* **1886**, 55). — Über *Zusammendrückbarkeit* s. RICHARDS (*Z. Elektrochem.* **13**, 519; *C.-B.* **1907** II, 1142).

Spektrum der Phosphorsäureperle und der Borsäureperle mit Molybdänoxyd: HORNER (*Chem. N.* **29**, 66; *J. B.* **1874**, 153).

Spezifische Wärme: 0.07218 zwischen 0° und 100°, REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* [2] **73**, (1840) 5) nach DEFACQZ u. GUICHARD (*Ann. Chim. Phys.* [7] **24**, 139; *C.-B.* **1901** II, 761); zwischen 93.25° und 444° (99.78%ige Probe) 0.070 bis 0.076, DEFACQZ u. GUICHARD; zwischen der Temp. der fl. Luft und Zimmertemperatur 0.062. NORDMEYER (*Ber. Dtsch. Physik. Ges.* **6**, 202; *C.-B.* **1908** I, 1826). — Über Best. der spez. Wärme s. a. NORDMEYER u. BERNOULLI (*Ber. Dtsch. Physik. Ges.* **5**, 175; *C.-B.* **1907** II, 10). — *Oxydationswärme:* Mo (fest) + 3 O (Gas) = MoO_3 (fest) + 166.14 Kal. bei konstantem Volumen, bzw. + 167 Kal. bei konstantem Druck. DELÉPINE (*Bull. soc. chim.* [3] **29**, (1903) 1166; *C.-B.* **1904** I, 352). — Von 150 g Mo destillierten bei 700 Amp. und 110 Volt in 10 Minuten 0 g, in 20 Minuten 56 g. MOISSAN (*Compt. rend.* **142**, 425; *C.-B.* **1906** I, 992).

Magnetische Eigenschaften (kompakte Metallstücke): $\varkappa \times 10^6 = +2.15$; $k \times 10^6 = +0.024$. Die Angabe für die atomare magnetische Suszeptibilität k, den Atommagnetismus, bezieht sich auf 1 g-At. in 1 Liter. Unter $\varkappa$ ist die Magnetisierungszahl mitgeteilt. MEYER (*Wied. Ann.* **68**, 324; *C.-B.* **1899** II, 163; s. auch *Monatsh.* **20**, 369; *C.-B.* **1899** II, 740 u. 741).

F. Chemisches Verhalten. 1. *Verhalten an der Luft, beim Erhitzen und gegen Sauerstoff.* — Verändert sich bei gewöhnlicher Temp. an der Luft nicht; in ihr erhitzt, wird es braun, dann blau, schließlich weiß, und zwar bei genügendem Erhitzen unter Erglimmen, Rauchen und B. von kristallinischem MoO_3. BERZELIUS. Auf der Kohle in der inneren Lötrohrflamme bleibt Mo unverändert, in der äußeren Flamme beschlägt es die Kohle ziemlich nahe der erhitzten Stelle teils mit durchsichtigen, glänzenden Kristallschuppen, teils mit einem Pulver von MoO_3. PLATTNER. — Zementiert sich leicht in Ggw. von Kohle und wird dabei härter als Bergkristall. (Kohlehaltiges Mo wird umgekehrt weich, wenn es in Ggw. von MoO_2 erhitzt wird.) Von C und Si freies Mo oxydiert sich kaum bei Dunkelrotglut. — Über Dunkelrotglut läuft es an und oxydiert sich bei 650° zu MoO_3. Letzteres wird auch (gut kristallisiert) bei längerem Erhitzen von Mo im Porzellantiegel und neben blauem Oxyd beim Verbrennen von Mo in der Knallgasflamme erhalten. Bei 500° bis 600° entzündet sich Mo in O und brennt darin weiter. MOISSAN (*Compt. rend.* **120**, 1320; *Bull. soc. chim.* [3] **13**, 966; *J. B.* **1895**, 854). — Das nach (20) gewonnene Mo ist selbstentzündlich, verliert jedoch diese Eigenschaft durch Erhitzen über 400°. FÉRÉE.

2. *Verhalten gegen Wasserstoff und Wasser.* — H wirkt selbst bei hoher Temp. nicht; Mo hält H nicht durch Adsorption fest. VANDENBERGHE (*Z. anorg. Chem.* **11**, (1896) 397). — Wasser wirkt nicht oxydierend. BUCHOLZ. BERZELIUS. Mo bleibt in Berührung mit einem CO_2-haltigen W. längere Zeit unverändert. MOISSAN. Zersetzt glühend den Wasserdampf und bildet zuerst blaues Oxyd, dann MoO_3. REGNAULT. Wasserdampft oxydiert erst bei 700°. Durch allmähliche Oxydation von Mo in Wasserdampf oder in Gemischen von Wasserdampf und H entstehen andere wasserfreie Oxyde als MoO_2 und MoO_3 nicht. GUICHARD (*Compt. rend.* **131**, (1900) 998; *C.-B.* **1901** I, 165).

3. *Stickstoff- und Schwefelverbindungen.* — N wirkt nicht, VANDENBERGHE; gibt selbst bei hoher Temp. keine Verbb., MOISSAN; wirkt auf das nach (20) erhaltene Mo bei gewöhnlicher Temp. und bei geringem Erwärmen nicht.

Férée. — Über Oxydation des Mo in der Kälte in Ggw. von Ammoniak s. Matignon u. Desplantes (*Compt. rend.* **140**, 853; *C.-B.* **1905** I, 1211). — Mo (möglichst fein verteilt) liefert beim Erhitzen in NO (nicht über beginnende Glühhitze) je nach der Dauer MoO_2, Mo_2O_3, Mo_5O_{12} und schließlich MoO_3. Emich (*Monatsh.* **15**, 375; *J. B.* **1894**, 440). — Reagiert mit NO lebhaft unter B. von MoO_3; ebenso wirkt N_2O und NO_2. Ehrenfeld (*J. Am. Chem. Soc.* **17**, 381; *J. B.* **1895**, 856). — Wird in NO_2 ohne vorangegangenes Erwärmen glühend unter B. von Oxyden und eines Nitrids. Férée. — S wirkt selbst bei 440° nicht ein, dagegen bildet H_2S bei 1200° amorphes bläulichgraues Sulfid, das sich genau wie Molybdänglanz verhält. Moissan. Mit SO_2 entsteht MoO_2, während S sublimiert. Ehrenfeld. — Das nach (20) dargestellte Mo wird in SO_2 glühend unter B. von Sulfid und Oxyd. H_2S wirkt bei gewöhnlicher Temp. und geringem Erwärmen nicht ein. Férée.

4. *Halogene.* — Jod wirkt nicht auf glühendes Mo. Berzelius. Moissan. Beim Erhitzen von Mo in Bromdampf bilden sich verschiedene Bromide und bei lufthaltigem Br oder sauerstoffhaltigem Mo verschiedene Oxybromide. Ähnlich verhält sich Mo gegen Chlor. Blomstrand. Br und Cl wirken träger als Fluor. Moissan. Chlorwasser wirkt oxydierend und auflösend. Berzelius. Mit Fl gibt gepulvertes Mo ein flüchtiges Fluorid. Moissan.

5. *Phosphor, Bor, Kohlenstoffverbindungen und Silicium.* — P gibt selbst bei hoher Temp. keine Verb. mit Mo. Bor verbindet sich im elektrischen Ofen zu einer eisengrauen Legierung, deren Hohlräume mit prismatischen Nadeln erfüllt sind. Unter denselben Bedingungen entsteht ein vor dem Knallgasgebläse unschmelzbares Silicid. PCl_5 bildet ein flüchtiges Chlorid, das sich an feuchter Luft bläut. Dieselbe Rk. geben auch die meisten Verbb. des Mo. Moissan. CO_2 wird durch Mo (und auch durch dessen niedrige Oxyde) reduziert, Mo wird durch CO_2 unter B. von CO oxydiert. Vandenberghe (*Z. anorg. Chem.* **11**, (1896) 397). Durch $COCl_2$ bildet sich bei 150° bis 200° eine gallertartige Verb., manchmal auch sofort von fester Konsistenz. Sie zers. sich mit W. sehr energisch und enthält im Mittel 35.54 % Mo und 53.16 % Cl. Durch Erhitzen von Mo in einer Dampfatmosphäre von S_2Cl_2 entsteht $Mo_5S_8Cl_9$. Smith u. Oberholtzer (*Z. anorg. Chem.* **5**, (1894) 63). Methylamin ist inaktiv, das entweichende Gas enthält etwas HCN, das durch Zers. des Amins entstand. Ehrenfeld. — Auf das nach (20) dargestellte Mo wirkt CO_2 bei gewöhnlicher Temp. und geringem Erwärmen nicht ein. Dagegen wird CO bei geringem Anwärmen unter plötzlichem Glühen des Mo, Absorption des O und Kohleabscheidung zersetzt. Férée.

6. *Alkalien, Alkalikarbonat und Oxydantia.* — Sd. wss. KOH wirkt nicht oxydierend, Bucholz, Berzelius; geschmolzenes langsam. Berzelius. Erhitztes KNO_3 oxydiert heftig. Berzelius. Wirkt weniger heftig als $KClO_3$. Wirft man ein Stückchen Mo auf schmelzendes $KClO_3$, so beginnt es zu brennen unter starker Erhöhung der Temp. Eine Mischung von Mo mit Bleiperoxyd entflammt beim Erhitzen. Moissan.

7. *Säuren.* — L. in HNO_3 unter Entw. nitroser Dämpfe, in erhitzter konz. H_2SO_4 unter Entw. von SO_2, und zwar bei kleineren Mengen dieser Säuren als MoO_2, bei mehr H_2SO_4 als blaues Oxyd, bei mehr HNO_3 als Molybdänsäure, die sich zum Teil abscheidet. Mit H_2SO_4 oder HCl gemischte HNO_3 bewirkt schnell Oxydation und Lsg. HFl, HCl und verd. H_2SO_4 wirken nicht. Bucholz. Berzelius. HFl wirkt erst bei Ggw. von etwas HNO_3 ein. Gemische beider Säuren lösen vollkommen zu einer rosafarbenen Fl., die mit

$K_4Fe(CN)_6$ keinen Nd., wohl aber eine tiefrotbraune Färbung hervorbringt. Nach einigen Stunden gelatiniert die Masse. MOISSAN. Mo wird von verd. Säuren nur langsam angegriffen, in konz. H_2SO_4 dagegen ziemlich schnell mit blaugrüner Farbe gelöst. ROSENHEIM u. BRAUN. 70%ige HNO_3 wirkt weniger leicht ein als schwächere (etwa 50%ige); NH_3, sowie N_2O mit etwas N konnten nicht nachgewiesen werden. Nur 70%ige HNO_3 liefert (unter starker Entw. von NO_2) MoO_3; 50%ige HNO_3 reagiert sehr lebhaft und gibt eine rotbraune Lsg. und einen rotbraunen Nd. von MoO_2. MONTEMARTINI (*Gazz. chim. ital.* **22** I, 384; *J. B.* **1892**, 603). Bei Einw. eines Überschusses von konz. H_2SO_4 tritt bei etwa 160° eine schwache Entw. von SO_2 ein; es entsteht eine grasgrüne Lsg., die bei stärkerer Konzentration einen Stich ins Bräunliche zeigt und eine schön olivengrüne Farbe annimmt. Diese bleibt, solange noch Mo vorhanden ist, vorausgesetzt, daß man die Temp. nicht zu hoch steigert; ist alles Metall gelöst, oder erhitzt man bis nahe zum Sdp. der H_2SO_4, so wird die Lsg. vorübergehend blau und dann farblos; das Endprodukt der Rk. ist also Molybdänsäure. Übergießt man in einem Proberöhrchen eine Messerspitze Mo mit einigen Tropfen konz. H_2SO_4 und erhitzt, so findet eine lebhafte Rk. statt; unter Entw. von SO_2 entsteht das blaue Oxyd, das sich jedoch sehr bald in Molybdänsäure verwandelt. MUTHMANN (*Ann.* **238**, (1887) 108).

8. *Metallsalze.* — Mo reduziert wss. $FeCl_3$ und muß in dieser Lsg., sei es für sich oder als Doppelverbindung, sechswertig auftreten, was aus der Menge des reduzierten Fe hervorgeht. SMITH u. BURR (*J. Am. Chem. Soc.* **16**, 577; *J. B.* **1894**, 650). Verwandelt langsam $FeCl_3$ in $FeCl_2$ unter B. von $MoCl_6$; nur bei Zusatz von wenig Mo verläuft der Prozeß nicht allzu langsam. EHRENFELD. Silberfluoride, Zinkfluoride, Bleifluoride werden ohne B. von flüchtigen Prodd. zersetzt. MOISSAN. L. in wss. $AgNO_3$ unter Abscheidung von Silber. DE BENNEVILLE (*J. Am. Chem. Soc.* **16**, 735; *J. B.* **1894**, 648). Löslichkeit von Mo in den Na- oder Ammoniumsulfosalzen des Mo s. STORCH (*Ber.* **16**, 2015; *J. B.* **1883**, 1577). Einw. von metallischem Mo auf Lsgg. von verschiedenen Metallen s. SMITH (*Z. anorg. Chem.* **1**, 360; *J. B.* **1892**, 2552).

9. *Verschiedenes.* — Verf. zur Überführung von Mo in den *kolloidalen* Zustand s. KUŽEL (*D. R.-P.* 197379 (1905); *C.-B.* **1908** I, 1654). Verf. zur Peptisation des koagulierten kolloidalen Mo s. KUŽEL (*D. R.-P.* 186980 (1906); *C.-B.* **1907** II, 1276). — Mo ist nach dem elektrochemischen Verhalten stets nur sechswertig. Es kann (unter sehr verschiedenen Bedingungen) in zwei Zuständen auftreten: aktiv und passiv. Den beiden Zuständen entsprechen zwei bestimmte Grenzwerte der EMK., zwischen denen unendlich viele Zwischenwerte existieren, den unendlich vielen dazwischenliegenden Oberflächenbeschaffenheiten des Metalls entsprechend. Aktiv stets in Berührung mit schon bei gewöhnlicher Temp. stark oxydierenden Lsgg., wie Chlorwasser, Bromwasser, HNO_3, $HClO_3$. Für Lsgg. von sehr sauerstoffreichen Salzen muß die Temp. um so höher sein, je verdünnter die Lsg. ist. Als aktiv muß man auch den Zustand ansprechen, den das Mo in konz. Lsgg. von HCl, HBr, HJ, HFl, H_2SiFl_6, H_2CrO_4, H_2SO_4 annimmt, wenn es sich auch nur beim Kp. der Lsgg. auflöst. Doch zeigt es in diesen Lsgg. genau denselben maximalen Wert der EMK. wie in den Lsgg., die es glatt auflösen können. Der inaktive Zustand ist nur bei gewissen Stromdichten möglich; das zeigt den großen Einfluß dieser Größe auf die Oberflächenbeschaffenheit des Mo. (Weiteres s. Original.) MARINO (*Gazz. chim. ital.* **35** II, 193; *C.-B.* **1905** II, 1158). Vgl. auch MUTHMANN u. FRAUNBERGER (*Sitzungsber. Bayr. Akad.* **1904**, 201; *C.-B.* **1904** II, 972).

10. *Analysen:*

		Moissan			Weiss u. Aichel
Mo	99.98	99.37	99.89	99.87	99.93
C	0.00	0.01	0.00	0.00	
Schlacke	0.13	0.28	0.08	0.17	

	Guichard Nach (17)			Biltz u. Gärtner	
Mo	91.3	91.8	Mo_2	98.6	98.3
Fl	2.1	2.1	$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	0.5	0.8
Gesamt-C	7.2	6.64	SiO_2	0.7	0.8
Graphit		1.09			

	Rosenheim u. Braun			
Mo	99.4	98.5	94.9*)	93.8*)
Si		1.5	1.4	1.1

Die erhaltenen Metallstücke waren von verschiedener Reinheit, enthielten aber stets über 80% metallisches Molybdän. Rosenheim u. Braun. *) Etwas sauerstoffhaltig.

G. Atomgewicht. 96.0. *Internationale Atomgewichtskommission für 1910.*

a) *Ältere Angaben.* — Durch Reduktion von MoO_3 in H erhielt Dumas (*Ann. Chim. Phys.* [3] **55**, 129; *J. B.* **1859**, 2) im Mittel von 6 Verss. 95.86, Debray (*Compt. rend.* **66**, 732; *J. B.* **1868**, 221) im Mittel von 3 Verss. 95.94 [O = 16; die Versuchsresultate nach dem Original berechnet, ergeben, vielleicht weil Druckfehler vorhanden, das Mittel 95.52]. Aus Liechti u. Kempe's Analysen von $MoCl_2$, $MoCl_4$ und $MoCl_5$ berechnet L. Meyer (*Ann.* **169**, (1873) 360), aus dem angewandten Chloride und dem gefundenen AgCl 96.16 (Cl = 35.457, Ag = 107.93), aus dem gefundenen MoS_2 und AgCl 95.99 (S = 32.06, Cl u. Ag wie oben), aus dem angewandten Chloride und dem gef. MoS_2 (nur beim $MoCl_4$ und $MoCl_5$ zulässig und nur auf diese angewandt) 96.18, im Mittel aus sämtlichen 16 Berechnungen 96.1 (O = 16). Ältere Verss. von Berzelius (*Schw.* **22**, (1818) 51; **23**, (1818) 186), Svanberg u. Struve (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **1848**, 1, 1; *J. B.* **1847/48**, 408), Berlin (*J. prakt. Chem.* **49**, 444; *J. B.* **1850**, 307) führten durch wahrscheinlich weniger sichere Methoden zu etwa 92.

b) *Neuere Angaben.* — 96.18, durch Reduktion von MoO_3 in H zu Metall. Rammelsberg (*Ber.* **10**, 1776; *J. B.* **1877**, 21). — 95.527 (H = 1), 95.747 (O = 16), Clarke (*Phil. Mag.* [5] **12**, 101; *Am. Chem. J.* **3**, 263; *J. B.* **1881**, 7). — 96.087 (O = 16). Mittel aus 10 Bestt.; Einw. von HCl-Gas auf wasserfreies Na_2MoO_4, Best. des gebildeten NaCl. Smith u. Maas (*Z. anorg. Chem.* **5**, (1894) 280). — 95.729 (H = 1), auf acidimetrischem Weg aus MoO_3. 95.735 (H = 1), durch Reduktion des MoO_3 zu Metall. Seubert u. Pollard (*Z. anorg. Chem.* **8**, (1895) 434). — 96.069 (O = 16), Mittel aus 6 Bestt. Vandenberghe (*Mémoires couronnés Acad. Roy. des Sciences* [4] **56**, (1898) bei Clarke (*J. Am. Chem. Soc.* **22**, 70; *C.-B.* **1900** I, 745).

Über Beziehung des At.-Gew. des Mo zu At.-Geww. anderer Elemente s. Delauney (*Compt. rend.* **109**, 526; *J. B.* **1889**, 108; *Compt. rend.* **145**, 1279; *C.-B.* **1908** I, 583).

H. Verwendung des Molybdäns und seiner Verbindungen. a) *In der Beleuchtungstechnik.* Just u. Hanaman (*D. R.-P.* 154262 (1903); *C.-B.* **1904** II, 927). Wolfram-Lampen A.-G. (*D. R.-P.* 191883 (1906). *Zus.-Pat.* zu 184379 (1905); *C.-B.* **1908** I, 80; *D. R.-P.* 198466 (1905); *C.-B.* **1908** I, 1958). Kužel (*D. R.-P.* 192290 (1905); *C.-B.* **1908** I, 80). Lux (*D. R.-P.* 193920 (1905); *C.-B.* **1908** I, 688; *D. R.-P.* 194171 (1906); *C.-B.* **1908** I, 1006). Kužel (*D. R.-P.* 194348 (1905); *C.-B.* **1908** I, 1007; s. a. die *Zusatzpatente* zu No. 194348; (*D. R.-P.* 194707 1905); *C.-B.* **1908** I, 1008). Deutsche Gasglühlicht Akt.-Ges. (Auerges.) (*D. R.-P.* 194653 (1905); *C.-B.* **1908** I, 1010). Lux (*D. R.-P.* 194894 (1906), *Zus.-Pat.* zu 193920 (1905); *C.-B.* **1908** I, 1010). Planchon (*D. R.-P.* 194896 (1907); *C.-B.* **1908** I, 1010). Lottermoser (*Chem. Ztg.* **32**, 311; *C.-B.* **1908** I, 1653).

b) *Zu Legierungen.* — Al-Mo-Legierung: Moissan (*D. R.-P.* 82624 (1894); *J. B.* **1895**, 781; *Bull. soc. chim.* [3] **15**, 1283; *J. B.* **1896**, 545); Combes (*Compt. rend.* **122**, 1482; *J. B.* **1896**, 546); s. auch bei Mo und Al. — Legierungen von Mo mit Ni, Co, Mn, Fe, Cu, Al u. a.: La Société Néo-Metallurgie Marbeau, Chaplet & Co. (*Engl. P.* 7847 (1895); *Chem. Ztg.* **20**, 768; *J. B.* **1896**, 547). — Fe-Mo-Legierung: The electrometallurgical company limited (*D. R.-P.* 90746 (1896); *J. B.* **1897**, 817). — Legierungen mit W, U, Fe, Sb, Pb, Cr-W-Co, Ti-W, Ti-Cr-U: Stavenhagen u. Schuchard (*Ber.* **35**, (1902) 909). — Legierungen mit Mn: Arrivant (*Compt. rend.* **143**, 285, 464; *C.-B.* **1906** II, 857, 1678). — Darst. im elektrischen Ofen: Sargent (*J. Am. Chem. Soc.* **22**, (1900) 783; *C.-B.* **1901** I, 249). — S. ferner später und bei den anderen Metallen.

c) *In der Stahlindustrie.* — Pratt (*Min. Resources of the U. St.* **1903**, 30; *N. Jahrb. Miner.* **1906** I, 355; *C.-B.* **1906** II, 464); Venator (*St. u. Eisen* **28**; *C.-B.* **1908** I, 1099); Haenig (*Österr. Z. Berg-Hüttenw.* **56**, 177; *C.-B.* **1908** I, 2116); s. auch Bd. IV, Abt. 2 bei Eisen.

d) *Bei der Photographie.* — Liesegang (*Phot. Arch.* **36**, 282; *J. B.* **1895**, 303); Namias (*Bayer. Ind.- Gew.-Bl.* **26**, 529; *C.-B.* **1894** II, 792; *J. B.* **1894**, 205; *Monit. scient.* [4] **19**, 106; *C.-B.* **1905** I, 781); s. auch Nievenglowski (*Jahrb. Phot.* **1895**, 24; *J. B.* **1895**, 286).

e) *Zu verschiedenen Zwecken.* — Zur Darst. von KCN: Iwan, Bromlay u. Kendall, Streatham (*Engl. P.* 3500 (1895); *Chem. Ind.* **19**, 531; *J. B.* **1896**, 476). — Zur Darst. von künstlichem Smaragd: Hautefeuille u. Perrey (*Compt. rend.* **106**, 1800; *J. B.* **1888**, 558). — In der Färberei: Société Scheurer et Lauth (*Monit. scient.* [4] **10**, 189; *Franz. P.* 253741 (1896); *J. B.* **1897**, 893). — Zur Darst. grüner bis blauer molybdänhaltiger Farbstoffe: Otto Wichardt (*D. R.-P.* 167122 (1904); *C.-B.* **1906** I, 622). — Zu Lederlacken: Pozzi-Escot (*Compt. rend.* **135**, (1902) 880; *C.-B.* **1903** I, 64). — Kendall (*Proc. Roy. Soc.* **36**, 208; *Chem. N.* **49**, 49; *J. B.* **1884**, 244) benutzte bei einem seiner Elemente statt einer Röhre aus Pt eine solche aus Mo, das ebenfalls imstande ist, Wasserstoff hindurchzulassen. — Molybdänsalpetersäure (mit 5% MoO_3) als Depolarisationsflüssigkeit an Stelle der HNO_3: Oppermann (*Z. Elektrochem.* **1**, 62; *J. B.* **1895**, 341). — Über Verwendung s. auch bei J).

Boucher (*Chem. N.* **75**, 99; *J. B.* **1897**, 17) hielt irrtümlicherweise Mo im Fe für ein mögliches neues Element. Vgl. die Entgegnungen von Ruddock (*Chem. N.* **76**, 118; *J. B.* **1897**, 17) und Jones (*Chem. N.* **76**, 171; *J. B.* **1897**, 18).

J. Analytisches. I. *Als Reagens.* — a) *Auf Wasserstoffperoxyd:* Molybdänsäure gibt eine ähnliche wie die von Schönn (*Dingl.* **210**, 317; *J. B.* **1873**, 901) angegebene Rk. (Titansäure mit neutralem H_2O_2). Weller (*Ber.* **15**, 2592; *J. B.* **1882**, 1292). — Schwefelsaure Lsg. von Ammonium- (bzw. Alkali-)molybdat als Reagens auf H_2O_2 (Gelbfärbung): Werther (*J. prakt. Chem.* **83**, 195; *Arch. phys. nat.* [2] **11**, 82; *J. B.* **1861**, 849); Schönn (*Z. anal. Chem.* **9**, 41; *J. B.* **1870**, 937); Bärwald (*Ber.* **17**, 1206; *C.-B.* **1885**, 424; *J. B.* **1884**, 413; **1885**, 524); Denigès (*Compt. rend.* **110**, 1007; *Bull. soc. chim.* [3] **3**, 797; *J. B.* **1890**, 2381; *Bull. soc. chim.* [3] **5**, 293; *J. B.* **1891**, 2411; *Bull. soc. chim.* [3] **7**, 4; *J. B.* **1892**, 2494); Crismer (*Gazz. méd. de Liège* **1888**, 77; *Bull. soc. chim.* [3] **6**, 22; *J. B.* **1891**, 2412); Péchard (*Compt. rend.* **112**, 720; *J. B.* **1891**, 552; *Compt. rend.* **114**, 1481; *J. B.* **1892**, 776). — Citronensaure Lsg. von Ammoniummolybdat als Reagens auf H_2O_2 (Gelbfärbung): Crismer (*Bull. soc. chim.* [3] **6**, 22; *J. B.* **1891**, 2413); Stark (*Pharm. J.* **52**, 757; *J. B.* **1893**, 2061).

b) *Auf andere anorganische Substanzen*: Hierher gehörte vor allem die „Molybdänmethode" zur Best. der H_3PO_4. Die Literatur hierüber hat jedoch einen so gewaltigen Umfang angenommen, daß auf die analytischen Handbücher und auf Spezialwerke verwiesen werden muß. — Best. von Pb, mittels Phosphormolybdänsäure, Beuf (*Bull. soc. chim.* [3] **3**, 852; *J. B.* **1890**, 2453), mittels Ammoniummolybdat, Alexander (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **52**, 201; *J. B.* **1893**, 2141; *Österr. Z. Berg-Hüttenw.* **42**, 199; *J. B.* **1894**, 2547). — Rkk. des „Molybdo-Schwefelsäurereagens" [10 g Ammoniummolybdat, 100 ccm reine H_2SO_4, 100 ccm H_2O] mit organischen und unorganischen Reduktionsmitteln (Blaufärbung), mit Stannosalzen, Hydrosulfiten, Ferrosalzen und Cuproverbindungen. Denigès (*J. Pharm. Chim.* [5] **30**, 207; *J. B.* **1894**, 2485). — Anwendung einer sauren Lsg. des blauen Molybdänoxyds zur Titrierung von oxydierenden Substanzen (Permanganat, Chromaten, Ferrisalzen, Hypochloriten, Chlor, Peroxyden, Platinchlorid, Goldchlorid, Nitriten usw.). Purgotti (*Gazz. chim. ital.* **26** II, 197; *J. B.* **1896**, 2052). — Die beim Versetzen der Lsg. von MoO_3 in HCl mit Zucker entstehende blaue Fl. wird durch Cl, HNO_2, H_2O_2, $HMnO_4$ und auch von kaustischen Alkalien leicht entfärbt. Reagens auf oxydierende Substanzen. Maschke (*Z. anal. Chem.* **12**, 384; *J. B.* **1873**, 891). — MoO_3 wird mit $Na_2S_2O_3$ (von Kristallwasser befreit) im Probierröhrchen geschmolzen: braun. Kalte Boraxperle am Pt-Draht: Oxydationsflamme farblos, Reduktionsflamme braun. Landauer (*Ber.* **5**, 406; *Z. anal. Chem.* **11**, 427; *J. B.* **1872**, 883). — Saure Lsg. von Ammoniummolybdat und einige Tropfen wss. Lsg. von SO_2 zur Lsg. von Hypophosphiten blaue Fällung bzw. Blaufärbung. Millard (*Pharm. J.* [3] **19**, 585; *J. B.* **1889**, 2357). — Mit frischer Lsg. von Natriummolybdat getränktes Papier wird beim Betüpfeln mit wss. $SnCl_2$ himmel- bis tiefblau. Namias (*Gazz. chim. ital.* **21** II, 361; *J. B.* **1891**, 2503). — Phosphormolybdänsäure gibt mit $SnCl_2$ Blaufärbung. Franceschi (*Orosi* **15**, 112; *C.-B.* **1892** II, 58; *J. B.* **1892**, 2557). — Molybdänreagens (Ammoniummolybdat-Lösung, H_2SO_4, HNO_3) zum Nachweis geringer Mengen von Arsensäure: Meillère (*J. Pharm. Chim.* [6] **3**, 61; *J. B.* **1896**, 2095). — Lsg. von $(NH_4)_2MoO_4$ und $K_4Fe(CN)_6$ Reagens auf freie Mineralsäuren. Huber (*Z. anal. Chem.* **16**, 242; *J. B.* **1877**, 1070). — Silicomolybdänsäure ist das empfindlichste Reagens auf Cs. Parmentier (*Compt. rend.* **94**, 213; *J. B.* **1882**, 326). —

$(NH_4)_2MoO_4$ als empfindliches Reagens auf $SnCl_2$. Longstaff (*Chem. N.* **80**, (1899) 282; *C.-B.* **1900** I, 226). — Phosphormolybdänsäure zur Best. des Kaliums: Raulin (*Compt. rend.* **110**, 289; *C.-B.* **1890** I, 615; s. a. *Ann. chim. anal. appl.* **5**, 345; *C.-B.* **1900** II, 821 (Garola)); Wavelet (*Ann. chim. anal. appl.* **5**, 289; *C.-B.* **1900** II, 689). — Phosphormolybdänsäure als Reagens auf Kalium: Schlicht (*Chem. Ztg.* **30**, (1906) 1299; *C.-B.* **1907** I, 424). — Nachweis von Ni mit Hilfe des Ammoniummolybdatdoppelsalzes: Pozzi-Escot (*Ann. chim. anal. appl.* **13**, 16; *C.-B.* **1908** I, 890).

c) *Auf organische Substanzen*: *Guajaktinktur* wird bei Ggw. von H_2SO_4 durch Molybdänsäure gebläut (aber auch durch CrO_3 u. a.!). Schönn (*Z. anal. Chem.* **9**, 210; *J. B.* **1870**, 935). — Lsg. von MoO_3 in starker H_2SO_4 als Reagens zum Nachweis von *Alkohol* (besonders in Chloroform): intensive Blaufärbung. Ähnliche, etwas schwächere Rk. zeigen Methyl-, Propyl-, Butyl-, Amylalkohol, Ae., Aldehyd und wohl noch viele andere oxydationsfähige Körper. Davy (*Chem. N.* **34**, 137; *J. B.* **1876**, 1008). Vgl. dazu Dott (*Chem. N.* **34**, (1876) 191). — Lsg. von MoO_3 in konz. H_2SO_4 ein Reagens auf A. (dafür nicht spezifisch). Merk (*Chem. Ztg.* **20**, 228; *J. B.* **1896**, 2198). — Auflösung von MoO_3 in konz. H_2SO_4 zum Nachweis von *Phenol* im Kreosot (Grün-, dann Purpurfärbung der wss. Lsg.); zum Nachweis der *Alkaloide* (verschieden gefärbte Ndd.). Lsg. von MoO_3 in HCl (1 : 4) unter Zusatz von wenig HNO_3 gibt mit Phenol karmoisinrote Färbung. Allen (*Pharm. J.* [3] **9**, 73; *J. B.* **1878**, 1069). — Angesäuerte Molybdat-Lösung Reagens auf gewisse Phenole u. a. Frabot (*Ann. chim. anal. appl.* **9**, 123; *C.-B.* **1904** I, 1397). — Molybdänsäure gibt folgende Farbenreaktionen: Mit Morphin: rosa, mit Codein und Naphthol: grün, mit Resorcin: sepia. Lévy (*Compt. rend.* **103**, 1074, 1195; *Chem. N.* **54**, 300 (Ref.); *J. B.* **1886**, 1899). — Wss. Lsg. von MoO_3 oder $(NH_4)_2MoO_4$ gibt mit gewissen aromatischen Oxyverbindungen (Phenolen, Phenolsäuren) Farbreaktionen. Stahl (*Ber.* **25**, 1600; *J. B.* **1892**, 2572; s. auch *Ap. Ztg.* **7**, 569; *C.-B.* **1892** II, 1049). — Ein Papierstreifen, der mit einer wss. Lsg. eines bis zum Schmelzen erhitzten Gemenges von 1 T. Molybdänsäure und 2 T. Citronensäure getränkt und bei 100° getrocknet ist, dient zum Nachweis von *Wasser in A. und Ae.* Der blaue Streifen wird durch W. entfärbt. Mann (*Z. anal. Chem.* **21**, 271 (Ref.); *J. B.* **1882**, 1263). — Molybdänschwefelsäure gibt mit verschiedenen *Ölen* (auch Verfälschungen) Farbenreaktionen. Dieterich (*Pharm. C.-H.* **36**, 609; *D. Chem. Ztg.* **11**, 412; *J. B.* **1896**, 2227). — *Eiweiß*-Reaktionen der Molybdänsäure und Phosphormolybdänsäure: Mylius (*Ber.* **36**, 775; *C.-B.* **1903** I, 807). — Phosphormolybdänsäure bei der *Harn*untersuchung: Seiler u. Verda (*Schweiz. Wchschr. f. Pharm.* **42**, 238; *C.-B.* **1904** II, 159). — Nachweis von *Gerb-* und *Gallussäure* mittels Molybdänsäurelösung: Kedesdy (*Mitt. Materialprüf.-Amt* **25**, 268; *C.-B.* **1908** I, 991).

S. auch bei b).

Vergleichende Zusammenstellung von Farbenreaktionen der Titan- und Molybdänsäure: Lévy (*Ann. Chim. Phys.* [6] **25**, (1892) 433). — S. ferner auch unter II.

II. *Nachweis.* — Nachweis geringer Mengen MoO_3: Blaufärbung mit konz. H_2SO_4: Kobell (*Z. anal. Chem.* **14**, (1875) 317), Maschke (*Z. anal. Chem.* **12**, (1873) 380; *Arch. Pharm.* [3] **6**, 125), Schönn (*Z. anal. Chem.* **8**, (1869) 379; *Z. Chem.* **1870**, 282). — Mkr. Rkk.: Haushofer (*Ber.* **18**, 238 (Ref.); *J. B.* **1885**, 1880). — Jodidbeschlag (tiefultramarinblau). Wheeler u. Ludeking (*Chem. N.* **51**, 88; *J. B.* **1885**, 1878). — Molybdänsäure bzw. ihre Salze geben mit Rhodan und H_2SO_4 eine gelbe, gelborange und blutrote Färbung. Molybdänsäure-Verbb. werden durch Zn und H_2SO_4 indigoblau und grün gefärbt. Ellram (*Sitzungsber. Naturf.-Ges. Univers. Jurjew (Dorpat)* **11**, (1895) 28; *Chem. Ztg.* **20**, (1896) *Rep.* 153; *J. B.* **1897**, 637). — Nachweis des Mo mittels alkohol. Lsg. von Diphenylcarbazid: Lecocq (*Bull. Assoc. Belg. Chim.* **17**, (1903) 412; *C.-B.* **1904** I, 836). — Phenylhydrazin und Molybdate: Pozzi-Escot (*Ann. chim. anal. appl.* **12**, 92; *C.-B.* **1907** I, 1460). — Nachweis von Mo-Verbb. mittels Lsg. von Phenylhydrazin in Essigsäure: Spiegel u. Maass (*Ber.* **36**, 512; *C.-B.* **1903** I, 669). — Nachweis mittels $K_4Fe(CN)_6$: Meldrum (*Chem. N.* **78**, 269; *C.-B.* **1899** I, 149). — Nachweis der Molybdänsalze mittels der Absorptionsspektralanalyse unter Verwendung von Alkanna: Formánek (*Z. anal. Chem.* **39**, 673; *C.-B.* **1901** I, 275). — Farbenrkk.: Pozzi-Escot (*Compt. rend.* **138**, 200; *C.-B.* **1904** I, 635); Bettel (*Chem. N.* **97**, 40; *C.-B.* **1908** I, 766). — Im Gang der qualitativen Analyse: Noyes (*Chem. N.* **93**, 134; *C.-B.* **1906** II, 69); Noyes u. Bray (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 137; *C.-B.* **1907** I, 1350). — S. auch Ganassini (*Boll. Chim. Farm.* **41**, 417; *C.-B.* **1902** II, 476); Truchot (*Ann. chim. anal. appl.* **10**, 254; *C.-B.* **1905** II, 573). — S. auch bei I).

III. *Gewichtsanalytische Bestimmung.* — Als Metall: von der Pfordten (*Ann.* **222**, 146; *Chem. N.* **50**, 18; *J. B.* **1884**, 1602; vgl. *Z. anal. Chem.* **23**, 413 (Ref.)). Reduktion der Molybdänsäure im H-Strom. von der Pfordten (*Ber.* **17**, 733; *J. B.* **1884**, 1603); s. auch Liechti u. Kempe (*Ann.* **169**, 344; *J. B.* **1873**, 284) Reduktion von MoS_3. — Als MoO_3: Péchard (*Compt. rend.* **114**, 173; *J. B.* **1892**, 2552); Friedheim u. Euler (*Ber.* **28**, 2061; *J. B.* **1895**,

2861). — Als MoS_2: von der Pfordten (*Ann.* **222**, 146; *Chem. N.* **50**, 18; *J. B.* **1884**, 1602; vgl. *Z. anal. Chem.* **23**, 413 (Ref.)). — Mit Bleiacetat: Chatard (*Ber.* **4**, 280 (Ref.); *Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **1**, 416 (vgl. 418 u. 419; *Chem. N.* **24**, 175; *Bull. soc. chim.* [2] **16**, 91; *Z. Chem.* **1871**, 442; *J. B.* **1871**, 941). — Als Molybdat des Ba, Ca, Pb, Cd, Bi: Smith u. Bradbury (*Ber.* **24**, 2930; *J. B.* **1891**, 2499). — Schicht (*Chem. N.* **41**, 280; *J. B.* **1880**, 1143); v. d. Pfordten (*Ann.* **222**, 137; *J. B.* **1883**, 379); Bornträger (*Z. anal. Chem.* **37**, 438; *C.-B.* **1898** II, 608); Brearley (*Chem. N.* **78**, 203; *C.-B.* **1898** II, 1221; *Chem. N.* **79**, 2, 14; *C.-B.* **1899** I, 379, 454); Friedheim u. Hoffmann (*Ber.* **35**, 791; *C.-B.* **1902** I, 742); Jannasch u. Bettges (*Ber.* **37**, 2219; *C.-B.* **1904** II, 260); Guichard (*Compt. rend.* **143**, 744; *C.-B.* **1907** I, 223).

IV. *Maßanalytische Bestimmung.* — Acidimetrisch: Seubert u. Pollard (*Z. anorg. Chem.* **8**, 296; *J. B.* **1895**, 2862). — Oxydimetrisch: Werncke (*Z. anal. Chem.* **14**, 1; *J. B.* **1875**, 961); s. auch Pisani (*Compt. rend.* **59**, (1864) 301). — von der Pfordten (*Ann.* **222**, 146; *Chem. N.* **50**, 18; *J. B.* **1884**, 1602; vgl. *Z. anal. Chem.* **23**, (1884) 413 (Ref.)). Glasmann (*Ber.* **38**, 600, 604; *C.-B.* **1905** I, 771). — Jodometrisch: Mauro u. Danesi (*Gazz. chim. ital.* **11**, 286; *Z. anal. Chem.* **20**, (1881) 507; *J. B.* **1881**, 1194); Friedheim u. Euler (*Ber.* **28**, 2061; *J. B.* **1895**, 2861); Gooch u. Fairbanks (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **2**, 156; *Z. anorg. Chem.* **13**, 101; *J. B.* **1896**, 2179); Gooch (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **3**, 237; *J. B.* **1897**, 894; *C.-B.* **1897** I, 721); Euler (*Z. anorg. Chem.* **15**, 454; *J. B.* **1897**, 895); Gooch u. Norton (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **6**, 168; *C.-B.* **1898** II, 794; *Z. anorg. Chem.* **18**, (1902) 312). — Mit Phosphorsäure-Lsg.: Hundeshagen (*Z. anal. Chem.* **28**, (1889) 165). — Mit Blei-Lsg.: Schindler (*Z. anal. Chem.* **27**, 137; *J. B.* **1888**, 2555). — Zur maßanalytischen Best. siehe ferner: von der Pfordten (*Ann.* **222**, 137; *J. B.* **1883**, 379); Friedheim (*Ber.* **29**, 2981; *J. B.* **1896**, 2180); Bornträger (*Z. anal. Chem.* **37**, 438; *C.-B.* **1898** II, 608); Brearley (*Chem. N.* **78**, 203; *C.-B.* **1898** II, 1221; *Chem. N.* **79**, 2, 14; *C.-B.* **1899** I, 379, 454); Gooch u. Pulmann (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **12**, 449; *C.-B.* **1902** I, 374; *Z. anorg. Chem.* **29**, (1902) 353); Friedheim u. Hoffmann (*Ber.* **35**, 791; *C.-B.* **1902** I, 742).

V. *Elektrolytische Bestimmung.* — Schucht (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **39**, 121; *C.-B.* **1880**, 374; *J. B.* **1880**, 1143); Smith (*Ber.* **11**, (1878) 2048); Heidenreich (*Ber.* **29**, 1585; *J. B.* **1896**, 2125); Kollock u. Smith (*J. Am. Chem. Soc.* **23**, 669; *C.-B.* **1901** II, 898); Exner (*J. Am. Chem. Soc.* **25**, 896; *C.-B.* **1903** II, 1210); Myers (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, 1124; *C.-B.* **1904** II, 1338); Chilesotti u. Rozzi (*Gazz. chim. ital.* **35** I, 228; *C.-B.* **1905** I, 1739); Wherry u. Smith (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 806; *C.-B.* **1907** II, 743).

VI. *Polaristrobometrische Bestimmungsmethode* des Gehaltes einer Lsg. an Molybdänsäure (d. h. einer inaktiven Substanz, die das Rotationsvermögen von aktiven Substanzen in derselben Lsg. bedeutend verändert): Landolt (*Ber. Berl. Akad.* **1887**, 983; *J. B.* **1887**, 2385).

VII. *Trennungen.* — *Von den Alkalimetallen:* Wherry u. Smith (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 806; *C.-B.* **1907** II, 743).

Von Antimon: John (*Chem. Laboratorium* **1808**, 305 bis 310).

Von Arsen: Friedheim u. Michaelis (*Ber.* **28**, 1414; *J. B.* **1895**, 2798); Friedheim, Decker u. Diem (*Z. anal. Chem.* **44**, 665; *C.-B.* **1905** II, 1385).

Von Cadmium: Smith u. Fränkel (*Am. Chem. J.* **12**, 104, 428; *Proc. Franklin Inst.* **2**, 3; *J. B.* **1890**, 2376).

Von Chrom: Brearley (*Chem. N.* **79**, 2; *C.-B.* **1899** I, 379).

Von Eisen: Waddel (*Am. Chem J.* **8**, 280; *J. B.* **1886**, 52); Brearley (*Chem. N.* **79**, 2; *C.-B.* **1899** I, 379); Van Dyke Cruser u. Miller (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, 675; *C.-B.* **1904** II, 565).

Von Gallium: De Boisbaudran (*Compt. rend.* **97**, 142; *Chem. N.* **48**, 62; *J. B.* **1883**, 1573).

Von Gold: Smith u. Wallace (*Ber.* **25**, 779; *J. B.* **1892**, 2487); Miller (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, 1255; *C.-B.* **1904** II, 1762).

Von Kobalt: Culloch (*Chem. N.* **59**, 51; *J. B.* **1889**, 2400).

Von Kupfer: Brearley (*Chem. N.* **76**, 291, 303; *C.-B.* **1898** I, 348).

Von Palladium: Jannasch u. Rostosky (*Ber.* **37**, 2441; *C.-B.* **1904** II, 367).

Von Phosphor (Molybdänsäure von Phosphorsäure): R. Fresenius (*Z. anal. Chem.* **10**, 204; *J. B.* **1871**, 942); Muck (*Z. anal. Chem.* **10**, (1871) 307; s. auch *J. B.* **1869**, 917); Brearley (*Chem. N.* **79**, 2, 14; *C.-B.* **1899** I, 379, 454).

Von Quecksilber: Smith u. Fränkel (*Am. Chem. J.* **12**, 104, 428; *Proc. Franklin Inst.* **2**, 3; *J. B.* **1890**, 2376); Jannasch u. Alffers (*Ber.* **31**, 2377; *C.-B.* **1898** II, 1034).

Von Silber: Smith u. Fränkel (*Am. Chem. J.* **12**, 104, 428; *Proc. Franklin Inst.* **2**, 3; *J. B.* **1890**, 2376).

Von Silicium (SiO_2): Waddel (*Am. Chem. J.* **8**, 280; *J. B.* **1886**, 52).

Von Titan: Péchard (*Compt. rend.* **117**, (1893) 788); Reichard (*Chem. Ztg.* **27**, 1; *C.-B.* **1903** I, 362).

Von Vanadin: Šafařik (*Ber. Wien. Akad.* **33**, (1858) 1); von Hauer (*Ber. Wien. Akad.* **39**, (1860) 448); Gibbs (*Am. Chem. J.* **4**, (1882/83) 377; **5**, (1883/84) 361, 391); Carnot (*Compt. rend.* **104**, 1803, 1850; **105**, 119; *Chem. N.* **56**, 16, 42; *J. B.* **1887**, 2410); Milch (*Dissert., Berlin* **1887**); Rosenheim u. Friedheim (*Z. anorg. Chem.* **1**, 313; *Chem. N.* **66**, 27 (Ref.); *J. B.* **1892**, 2553); Friedheim u. Euler (*Ber.* **28**, 2067; *J. B.* **1895**, 2861); Hintz u. Weber (*Z. anal. Chem.* **35**, (1896) 81); Friedheim (*Ber.* **29**, (1896) 2981); Browning u. Goodmann (*Z. anorg. Chem.* **13**, 427; *J. B.* **1897**, 637); Truchot (*Ann. chim. anal. appl.* **7**, (1902) 167); Reichard (*Chem. Ztg.* **27**, 1; *C.-B.* **1903** I, 362); Myers (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, 1124; *C.-B.* **1904** II, 1338); Glasmann (*Ber.* **38**, 600; *C.-B.* **1905** I, 771). Friedheim, Decker u. Diem (*Z. anal. Chem.* **44**, 665; *C.-B.* **1905** II, 1385); Edgar (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **25**, 332; *C.-B.* **1908** I, 2206).

Von Wolfram: John (*Chem. Laboratorium* **1808**, 305); Pfaff (*Handb. anal. Chem.* II, **1822**, 501; H. Rose (*Handb. anal. Chem.*, 6. Aufl., II, 358); Waddel (*Am. Chem. J.* **8**, 280; *J. B.* **1886**, 52; *Z. physik. Chem.* **3**, 491; *J. B.* **1889**, 116); Friedheim u. Meyer (*Z. anorg. Chem.* **1**, 76; *J. B.* **1892**, 780); Péchard (*Compt. rend.* **114**, 173; *J. B.* **1892**, 2552); Traube (*N. Jahrb. Miner. Beilage* **7**, (1890) 232; *Ber.* **25**, 47 (Ref.); *J. B.* **1892**, 2553); Smith u. Oberholtzer (*Z. anorg. Chem.* **4**, 236; *J. B.* **1893**, 574); Pennington u. Smith (*Z. anorg. Chem.* **8**, 198; *J. B.* **1895**, 848); Hitchcock (*J. Am. Chem. Soc. J.* **17**, 483, 520; *J. B.* **1895**, 797); Desc (*J. Am. Chem. Soc.* **19**, 213; *J. B.* **1897**, 892); Brearley (*Chem. N.* **79**, 64; *C.-B.* **1899** I, 640); Ibbotson u. Brearley (*Chem. N.* **80**, (1899) 294; **81**, (1900) 13; *C.-B.* **1900** I, 266, 490); Ruegenberg u. Smith (*J. Am. Chem. Soc.* **22**, 772; *C.-B.* **1900** II, 1293); Reichard (*Chem. Ztg.* **27**, 1; *C.-B.* **1903** I, 362); Jannasch u. Bettges (*Ber.* **37**, 2219; *C.-B.* **1904** II, 260; Smith u. Exner (*Chem. N*, **90**, 37; *C.-B.* **1904** II, 761).

Von Zinn: John (*Chem. Laboratorium* **1808**, 305 bis 310); Clarke (*Dingl.* **196**, 143; *Z. anal. Chem.* **9**, 487; *Pharm. Viertelj.* **19**, 549; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **49**, 48; *Bull. soc. chim.* [2] **13**, 509; *Chem. N.* **21**, 124; *C.-B.* **1870**, 720; *J. B.* **1870**, 1012).

VIII. *Spezielle Methoden.* a) *Bestimmung von Molybdän in Stahl, Eisen, Ferromolybdän.* — Bamber (*St. u. Eisen* **14**, 872; *J. B.* **1894**, 2514); Carnot (*Ann. Min.* [9] **8**, 357, 481; *J. B.* **1895**, 2826); Carnot u. Goutal (*Compt. rend.* **125**, 213; *J. B.* **1897**, 841); Döhler (*Chem. Ztg.* **24**, 537; *C.-B.* **1900** II, 288); Kopp (*J. Am. Chem. Soc.* **24**, 186; *C.-B.* **1902** I, 953); Brakes (*J. Soc. Chem. Ind.* **21**, 832; *C.-B.* **1902** II, 479); Bischoff (*St. u. Eisen* **22**, 719; *C.-B.* **1902** II, 611); Auchy (*J. Am. Chem. Soc.* **24**, 273; **25**, 215; *C.-B.* **1902** I, 1075; **1903** I, 789); Van Dyke Cruser u. Miller (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, 675; *C.-B.* **1904** II, 565); Auchy (*J. Am. Chem. Soc.* **27**, 1240; *C.-B.* **1905** II, 1741). — S. auch beim Kapitel Eisen.

b) *Sonstige spezielle Methoden.* — Analyse von Zinnhärtlingen: R. Fresenius u. Hintz (*Z. anal. Chem.* **24**, 412; *J. B.* **1885**, 1940). — Best. von C im Mo: Brearley (*Chem. N.* **81**, 91; *C.-B.* **1900** I, 689). — Best. in Legierungen: Bornträger (*Z. anal. Chem.* **39**, 91; *C.-B.* **1900** I, 1140). — Ggw. von Molybdänit bei Analyse von Zinnmineralien: Müller (*Bull. soc. chim.* [3] **25**, (1901) 1004; *C.-B.* **1902** I, 224). — Jodometrische Bestimmungsmethode der Alkaliheptamolybdate: Glasmann (*Ber.* **38**, 193; *C.-B.* **1905** I, 694). — Best. von C im Ferromolybdän: Jaboulay (*Rev. gén. Chim. pure appl.* **9**, 178; *C.-B.* **1906** II, 164).

IX. *Verschiedenes.* — Siehe von älteren Werken: Lampadius (*Handb. zur chem. Analyse der Mineralkörper* **1801**); Pfaff (*Handb. analyt. Chem.* **1**, (1821), **2**, (1822)); Göttling (*Prakt. Anleitung zur prüfenden und zerlegenden Chem.* **1802**); John (*Chem. Laboratorium* **1808**).

Ferner: Verarbeitung der Molybdänrückstände: Reichardt (*Arch. Pharm.* [3] **2**, 232; *J. B.* **1873**, 924); Uelsmann (*Z. anal. Chem.* **16**, 52; *J. B.* **1877**, 1071); Gawalowski (*Österr. Chem. Ztg.* **1**, 385; *C.-B.* **1898** II, 1242). — Einflüsse bei analytischen Bestimmungen usw.: Burgass (*Z. angew. Chem.* **1896**, 596; *J. B.* **1896**, 2049); Hillebrand (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, 461; *C.-B.* **1898** II, 381); Brearley u. Jervis (*Chem. N.* **78**, 177, 190; *C.-B.* **1898** II, 1032); Ebaugh u. Smith (*J. Am. Chem. Soc.* **21**, 384; *C.-B.* **1899** I, 1102. — Einw. von Mo auf Lsgg. von verschiedenen Metallen: Smith (*Z. anorg. Chem.* **1**, 360; *J. B.* **1892**, 2552). — Einw. von Alkalimolybdaten (bzw. Ammoniummolybdaten) auf die H_2O_2-CrO_3-Rk.: Reichard (*Chem. Ztg.* **27**, 12; *C.-B.* **1903** I, 361). — Anwendung von Ammoniumwismutmolybdat zur gravimetrischen Analyse: Miller u. Van Dyke Cruser (*J. Am. Chem. Soc.* **27**, 116; *C.-B.* **1905** I, 960). Mo im Gang der qualitativen Analyse: Knoevenagel u. Ebler (*Ber.* **35**, 3055; *C.-B.* **1902** II, 1150).

Molybdän und Sauerstoff.

Übersicht: A. *MoO*, S. 889. — B. Mo_2O_3, S. 889. — C. MoO_2, S. 890. — D. *Zwischen* MoO_2 *und* MoO_3 *liegende Oxyde*, S. 893. — E. MoO_3. a) Wasserfrei, S. 898. — b) Wasserhaltig, S. 903. — c) Kolloidale Molybdänsäure, S. 905. — d) Verbindungen. α) Verbindungen mit Basen, S. 905. — β) Verbindungen mit Säuren, S. 908. — F. *Permolybdänsäure*, S. 908.

A. MoO. Molybdänooxyd. *Molybdänmonoxyd.* a) *Wasserfrei.* — MoO existiert nicht. Muthmann u. Nagel (*Ber.* **31**, (1898) 2009). Vgl. (3) von B).

b) *Molybdänohydroxyd.* — Durch Behandeln von Mo_3Br_6 mit konz. KOH. — Rein schwarz. Blomstrand (*Oefvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **1857**, 395; *J. prakt. Chem.* **77**, (1859) 91).

B. Mo_2O_3. Molybdänioxyd. *Molybdänsesquioxyd.* a) *Wasserfrei und wasserhaltig.* — Von Berzelius als Molybdänoxyd beschrieben; Blomstrand, später auch Rammelsberg erkannten die Zus. — 1. Man überschichtet Hg mit dem gleichen Volum einer wss., freie HCl enthaltenden Lsg. von MoO_2 in HCl und tropft fl. Kaliumamalgam ein, bis die anfangs grünlich, dann schwarz und undurchsichtig werdende Lsg. Mo_2O_3 abzuscheiden beginnt. Aus der vom Hg abgegossenen Fl. wird durch NH_3 Molybdänihydroxyd gefällt, das man auswäscht, bei Luftabschluß trocknet und glüht. Berzelius. Bei Abwesenheit freier Säure würde braunes Molybdänylhydroxyd niederfallen; bei Trocknen an der Luft würde sich Mo_2O_3 durch Oxydation blasser färben. Berzelius. — 2. Man digeriert die klare Lsg. eines mit überschüssiger HCl versetzten Alkalimolybdats mit Zn, wodurch sie anfangs blau, dann rotbraun, endlich schwarz wird, gießt vom Zn ab, versetzt mit nur so viel NH_3, daß fast allein Verb. B, a) niederfällt, wäscht den Nd. nach dem Ablaufen der Fl. mit ammoniakhaltigem W., um mit niedergefallenes $Zn(OH)_2$ zu entziehen, dann mit reinem W., preßt, trocknet und glüht wie oben. Berzelius. Die durch das Zn hervorgerufenen Farbenveränderungen sind blau, grün, gelb, endlich (dunkelbraun, Rammelsberg) olivengrün, letztere besonders bei Anwendung von H_2SO_4 (vgl. D)). Werncke (*Z. anal. Chem.* **14**, 1). Das Zn entzieht der Lsg. von Molybdänsäure in H_2SO_4 14.83% O, Sopp (*De acid. phosphor. et molybdaen. nova met. rat.*, Göttingen **1857**, 7), 15.81, Werncke; 15.48, Atterberg (*Några bidrag till Kännedom om molybden*, Stockholm **1872**, 10), in der Lsg. in HCl 16.85 (ber. 16.67). Rammelsberg. Werncke erhielt in der Lsg. in HCl durch Titrieren mit $KMnO_4$ sehr wechselnde Zahlen; nach Atterberg scheint die Reduktion in schwefelsaurer Lsg. keine vollständige zu sein. Vgl. auch Pisani (*Compt. rend.* **59**, (1864) 301; *Z. anal. Chem.* **4**, (1865) 420); Macagno (*Gazz. chim. ital.* **4**, (1874) 567; *Ber.* **8**, (1875) 258) und Schiff. Das so dargestellte Mo_2O_3 enthält etwas ZnO, außer wenn man mit schwach salzsaurem W. wäscht. Blomstrand (*Chlorens förhallande till Molybden*, Lund **1855**; *J. prakt. Chem.* **71**, (1857) 455). — 3. Digeriert man geschmolzenes oder sublimiertes MoO_3 längere Zeit mit HCl und Zn, so verwandelt es sich, fast ohne sich zu lösen, ganz in MoO, welches sich an der Luft unter Purpur-, dann blauer Färbung rasch oxydiert. Berzelius. — 4. Entsteht beim Kochen von Cu und HCl a) mit Bleimolybdat unter blut- oder weinroter Färbung der Fl., von Kobell (*J. prakt. Chem.* **41**, 158; *C.-B.* **1847**, 678), b) mit Ammoniummolybdat oder c) mit Molybdänsäure. Rammelsberg (*Pogg.* **127**, 285; *J. B.* **1865**, 214). Hierbei verlor die Molybdänsäure an O bei a): 16.47, von Kobell, 16.0, Rammelsberg; b): 14.98 bis 17.39; c): 17.61 % (ber. 16.67). Rammelsberg. Auch nach Hirzel (*Z. Pharm.* **1850**, 2; *J. B.* **1850**, 309) bildet die in HCl gelöste Molybdänsäure beim Kochen mit Cu die Verb. B), aber ungelöste Molybdänsäure und Bleimolybdat werden durch Cu und HCl nur zu MoO_2 reduziert. — 5. Molybdänsäure verliert bei neunstündigem Erhitzen im trocknen H-Strom bei der stärksten durch eine Berzeliuslampe zu erhaltenden Hitze 17.3 % Sauerstoff. Svanberg u. Struve (*Sv. Vet. Akad. Handl.* **1848** I, 62; *C.-B.* **1848**, 706). — 6. Bei der Elektrolyse von Ammoniummolybdat-Lsg. (neutral oder mit etwas H_2SO_4) wird nicht Mo, sondern $Mo_2O_3,3H_2O$ abgeschieden. Smith u. Hoskinson (*Am. Chem. J.* **7**, 90;

Chem. N. **53**, 278; *J. B.* **1885**, 286). S. a. Smith (*Ber.* **1880**, 751; *J. B.* **1880**, 174). — 7. Durch Zersetzen des Molybdäntrichlorids (Berzelius' Chlorür) mit wss. Lsg. von KOH. Berzelius. Blomstrand.

Nach (1) und (2) pechschwarz, nach (3) schwarze, im Sonnenlicht dunkelmessinggelb erscheinende Pseudomorphosen nach Molybdänsäure; nach (5) grau, metallisch glänzend. Das nach (1) dargestellte, durch schwaches Erhitzen in der Luftleere entwässerte Mo_2O_3 zeigt in der Luftleere nahe bei Rotglut ein lebhaftes, schnell vorübergehendes Erglimmen. Berzelius. Elektrische Leitfähigkeit bei Streintz (*Ann. Phys.* [4] **9**, 854; *C.-B.* **1902** II, 1493). Verwandelt sich in N_2O langsam unter 500° in violettes MoO_2. Nitrose Dämpfe wurden unter den gasförmigen Produkten nicht beobachtet. Auch NO konnte nicht nachgewiesen werden. Sabatier u. Senderens (*Bull. soc. chim.* [3] **13**, 870; *Compt. rend.* **120**, 618; *J. B.* **1885**, 559). Auch in NO entsteht unter lebhaftem Erglühen MoO_2, während in NO_2 ein Gemenge von MoO_2 und MoO_3, an der Luft unter schwachem Erglühen MoO_3 gebildet wird. Sabatier u. Senderens (*Compt. rend.* **114**, 1429; *J. B.* **1892**, 588; *Ann. Chim. Phys.* [7] **7**, 348; *J. B.* **1896**, 411). Unl. in wss. KOH. Molybdänihydroxyd löst sich nicht in NH_3 oder $(NH_4)_2CO_3$. Berzelius.

b) *Molybdänisalze.* — Säuren lösen wasserfreies Mo_2O_3 nicht und das Hydroxyd nur schwierig. Die Salze sind in fester Gestalt dunkelgrau oder schwarz; ihre wss. Lsg. ist schwarz oder, besonders bei Überschuß von Säure, purpurfarben und fast undurchsichtig, bei starker Verdünnung mit graubrauner Farbe durchsichtig. Sie schmecken rein zusammenziehend, nicht metallisch. Sie oxydieren sich an der Luft weniger leicht als die Salze des MoO_2, ihre wss. Lsg. läßt sich daher besser ohne Veränderung abdampfen. H_2S fällt aus ihnen erst nach einiger Zeit braunschwarzes Mo_2S_3. Alkalihydroxyde und -karbonate fällen schwarzes Molybdänihydroxyd, welches sich im Überschuß des Ammoniumkarbonats zu einer dunkelbraunen Fl., welche beim Sieden Molybdänisalz abscheidet, wenig in dem des K_2CO_3 oder Na_2CO_3 wieder löst. Natriumphosphat fällt braunschwarzes Molybdäniphosphat. Ammoniumsulfid fällt gelbbraunes Molybdänisulfid, im Überschuß des Fällungsmittels löslich. War ZnO beigemischt, so bleibt dieses als ZnS ungelöst. — K_2CrO_4 fällt aus der Lsg. in HCl basisches Molybdänichromat, während $CrCl_3$ in der Fl. bleibt. $K_4Fe(CN)_6$ gibt einen dunkelbraunen Nd., l. im Überschuß des Fällungsmittels mit dunkelbrauner Farbe; $K_3Fe(CN)_6$ einen rotbraunen. Oxalsäure wirkt nicht.

In H bei 100°	Wasserhaltig		Blomstrand
2Mo	192	65.30	61.63
3O	48	16.33	
$3H_2O$	54	18.37	19.73
$Mo_2O_3,3H_2O$	294	100.00	

C. MoO_2. Molybdändioxyd. — Als $Mo.O_2.MoO_2$ zu betrachten. Svanberg u. Struve.

a) *Wasserfrei.* — 1. Bei gelindem kürzerem Erhitzen des Mo an der Luft. Bucholz. — 2. MoO_3 verglimmt, wenn zinkfrei, schwach beim Erhitzen an der Luft zu MoO_2. Berzelius. — 3. Man erhitzt MoO_3, Svanberg u. Struve (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **1848** I, 62; *J. prakt. Chem.* **44**, (1848) 257), oder Mercuromolybdat, H. Rose (*Pogg.* **75**, 319; *J. B.* **1847/48**, 964), mit Hilfe einer einfachen Alkohollampe in trocknem H, wobei es 11.65% O, Svanberg u. Struve, 11.72, H. Rose, 11.88, Rammelsberg (*Pogg.* **127**, (1866) 282), verliert (ber. 11.11). Nach Rammelsberg scheint das Prod. jedoch nicht ganz homogen. Ob das von Debray (*Compt. rend.* **45**, 1020; *J. B.* **1857**, 75) durch Erhitzen von Molybdänsäure in einem Gemenge von H und

Wasserdampf erhaltene niedrigere Molybdänoxyd mit O identisch ist, bleibt zweifelhaft. — 4. Durch Elektrolyse von geschmolzenem MoO_3 oder Kaliummolybdat. GUICHARD (*Compt. rend.* **129**, 722; *C.-B.* **1899** II, 1095). — 5. Durch Einw. von MoO_3 auf Ammoniummolybdat. GUICHARD. — 6. Man reduziert Natrium- oder Kaliummolybdat durch mehrstündiges starkes Rotglühen in H und entzieht dem Rückstande das unveränderte neutrale Alkalimolybdat. Gef. 40.71% Na_2MoO_4 (ber. 41.71); 45.18% K_2MoO_4 (ber. 45.25). SVANBERG u. STRUVE. — 7. Man erhitzt Natriumtrimolybdat im Porzellantiegel eben zum Schmelzen und trägt $^1/_8$ T. Zn in kleinen Stücken ein, erhitzt noch, bis die vom Zn aus entstehende Substanz die Schmelze fast ganz zum Erstarren gebracht hat, und zieht die erkaltete M. wiederholt abwechselnd mit starkem KOH und HCl in der Wärme aus. Sn bewirkt keine Reduktion. So völlig frei von Na (vgl. Wolfram). ULLIK (*Ann.* **144**, 227; *J. B.* **1867**, 237). — 8. Durch starkes Glühen eines Gemenges von 14.4 g MoO_3, 14 g entwässertem K_2CO_3 und 7 g Borsäure im Platintiegel. Notwendig ist ein Bedecken des Tiegels und ein Gasdruck von wenigstens 18 mm. Es wird 3 bis 4 Stunden lang im Perrotofen erhitzt und der Tiegel auch in ihm erkalten gelassen. Die in der geschmolzenen M. eingesprengten Kristalle werden durch Auslaugen mit W., NH_3 und verd. HCl isoliert. MAURO u. PANEBIANCO (*Gazz. chim. ital.* **11**, 501; *J. B.* **1881**, 280). Das von BERZELIUS durch Erhitzen von Natriummolybdat mit NH_4Cl im bedeckten Tiegel und Ausziehen mit W. und verd. KOH dargestellte dunkelbraune, im Sonnenlicht purpurfarbene, glänzende MoO_2 enthält N und wenig H, auch das durch Glühen von Kalium- oder Ammoniummolybdat mit NH_4Cl erhaltene; ebenso die kristallinischen metallglänzenden dunkelkupferfarbigen Schuppen von 5.666 spez. Gew., welche BUCHOLZ durch heftiges Glühen von Ammoniummolybdat in bedecktem Tiegel erhielt. UHRLAUB (*Die Verbb. einiger Metalle mit Stickstoff*, Göttingen **1859**, 20; *J. B.* **1857**, 197). TUTTLE (*Ann.* **101**, 285; *J. B.* **1857**, 194). Letztere enthalten auch MoO_2, das durch KOH oder HFl ausziehbar ist. BERZELIUS. — 9. 8 g entwässertes gewöhnliches Ammoniummolybdat, 7 g Molybdänsäure, 14 g entwässertes K_2CO_3 und 7 g Borsäure werden im großen bedeckten Platintiegel zusammengeschmolzen und mehrere Stunden lang im Fluß erhalten. Nach dem Erkalten wird die Verb. durch Auskochen der losgelösten Schmelze mit W. rein erhalten. MUTHMANN (*Ann.* **238**, (1887) 108).

Nach (6) tombakbraunes glänzendes Pulver. SVANBERG u. STRUVE. Nach (7) dunkelblauviolette Prismen, dem sublimierten Indigo ähnlich, im durchfallenden Lichte hellviolettrot durchscheinend, die Elektrizität gut leitend. ULLIK. Nach (8) monokline pseudotetragonale Prismen: $a : b : c = 0.9869 : 1 : 0.5765$; $\beta = 91°34'$. Zirkonähnliche Kombination von m(110), r(101), q(011), x(12$\bar{1}$), o(11$\bar{1}$). Zwillinge nach m. $(011) : (0\bar{1}1) = *59°55'$; $(011) : (101) = *41°20^1/_2'$; $(101) : (110) = *68°16'$; $(110) : (1\bar{1}0) = 82°14'$; $(110) : (011) = 68°32'$; $(\bar{1}10) : (011) = 70°24'$; $(\bar{1}10) : (\bar{1}11) = 51°26'$; $(\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1) = 53°34'$; $(011) : (\bar{1}21) = 28°0'$. Undurchsichtig metallglänzend; bleigrau auf den Prismen, kupferrot auf den Endflächen. STEVANOVIĆ (*Z. Kryst.* **37**, (1903) 254). Vgl. a. GROTH (*Chem. Kryst.* **1**, (1906) 93). $D.^{18}$ 6.44. MAURO u. PANEBIANCO. — Wird MoO_2 mit H behandelt, so entsteht ohne B. von Zwischenprodukten Metall. MARTIN (*Chem. N.* **92**, 185; *C.-B.* **1905** II, 1617). — Nach (3) dargestelltes liefert in trocknem Cl-Strome erwärmt Molybdändioxychlorid. H. ROSE. — Zers. W. bei Rotglut und wird zu Molybdänsäure. DEBRAY. — Löst sich nicht in einer wss. Lsg. von KOH. BERZELIUS. — Nach (6) dargestelltes gibt an h. KOH leicht, an kochende HCl weit schwieriger Molybdänsäure ab. SVANBERG u. STRUVE. — KOH und HCl wirken auch beim Kochen nicht. HNO_3 verwandelt bei mäßigem Erhitzen in Molybdänsäure. Weiteres siehe unter o. Unl. in K_2CO_3. BERZELIUS. Siliciumchlorid wirkt fast nicht ein. RAUTER (*Ann.* **270**, 236; *J. B.* **1892**, 647). 1 Mol. MoO_2 setzt, wie es scheint, 2 At. Ag aus seinen Lsgg. in

Freiheit. Smith u. Shinn (*Z. anorg. Chem.* **7**, 47; *J. Am. Chem. Soc.* **16**, 569; *J. B.* **1894**, 650). Gibt mit den Rhodanaten die für die Molybdate charakteristische prächtige Rotfärbung. Péchard (*Compt. rend.* **118**, 804; *J. B.* **1894**, 1222). S. Skey (*Bull. soc. chim.* **10**, (1868) 30). — Über „Molybdänoxyd" als „Pseudokatalysator" s. Engler u. Wöhler (*Z. anorg. Chem.* **29**, (1901) 1; *C.-B.* **1902** I, 239). — S. a. Friedheim u. Hoffmann (*Ber.* **35**, (1902) 791).

			Ullik (7)		Berzelius	Bucholz	Guichard			
Mo	96	75	74.85	74.95	75	73	74.83	74.90	74.95	75.01
2O	32	25								
MoO_2	128	100								

Das von Ullik analysierte MoO_2 enthielt wahrscheinlich Spuren Pb; nach Muthmann eine Verb. von MoO_2 mit ZnO.

b) *Hydroxyde.* α) *Von nicht näher angegebener Zusammensetzung.* — 1. Man fällt wss. $MoCl_5$, Berzelius, oder Ammoniummolybdäntetrachlorid, Blomstrand, durch NH_3. — 2. Man digeriert eine konz. Lsg. von Molybdänsäure in HCl mit pulvrigem Mo, bis die sich zuerst blau färbende Fl. dunkelrot geworden ist, und fällt durch NH_3. Berzelius. Die dunkelbraunrote Lsg. enthält auf 96 T. Mo 33.25 O (ber. 32). Rammelsberg (*Pogg.* **127**, (1866) 288). Die Lsg. färbt sich an der Luft durch B. von Molybdänsäure heller, ohne dabei vorübergehend blau zu werden. Rammelsberg. Der Nd. wird mit wss. Lsg. von NH_4Cl, dann mit A. gewaschen, die weniger lösend wirken als W., dann gepreßt und bei Luftabschluß über H_2SO_4 getrocknet. Frisch gefällt rostbraun, nach dem Trocknen schwarzbraun. Gibt beim Glühen in der Luftleere MoO_2. An der Luft färbt es sich durch B. von etwas blauem Oxyd dunkler und wird glänzend. Hierauf zieht W. zuerst blaues Oxyd mit etwas braunem aus und gibt eine grüne Lsg. Zurück bleibt reineres Hydroxyd. Berzelius. Löst sich langsam und nicht reichlich in reinem W. Die Lsg. ist gelb, bei völliger Sättigung dunkelrot, rötet Lackmus, schmeckt schwach herb, hinterher etwas metallisch und läßt b, α) bei Zusatz von NH_4Cl oder anderen Salzen fallen. Beim wochenlangen Aufbewahren in verschlossenen Gefäßen gelatiniert sie, ohne ihre Durchsichtigkeit zu verlieren. Bei freiwilligem Verdunsten an der Luft gelatiniert sie zuerst und trocknet dann zu einem braunschwarzen Hydroxyd ein, das sich nicht mehr in W. löst und an dieses bloß das erzeugte blaue Oxyd abtritt. Das frisch gefällte Hydroxyd löst sich nur wenig in K_2CO_3. Übersättigt man ein Molybdändioxydsalz mit K_2CO_3, so erfolgt völlige Lsg. Beim Kochen fällt viel Hydroxyd nieder, ein Teil bleibt jedoch gelöst. An der Luft entfärbt sich die Lsg. in einigen Tagen unter B. von Kaliummolybdat. Löst sich in wss. $(NH_4)_2CO_3$ und fällt beim Kochen wieder vollständig nieder. Berzelius. — 3. Eine w. Lsg. von Ammoniummolybdat wird mit einem großen Überschuß von HCl oder H_2SO_4 versetzt und der Elektrolyse unter Anwendung einer negativen Elektrode mit großer Oberfläche unterworfen. Die entstandene rote Fl. gibt beim Neutralisieren mit NH_3 einen braunen Nd., der durch Dekantieren von fremdem Salz befreit wird und sich dann in W. löst. Diese Lsg. bildet mit H_2O_2 sogleich Permolybdänsäure (s. S. 908). Péchard (*Ann. Chim. Phys.* [6] **28**, (1893) 537).

β) MoO_2,H_2O. — 1. Durch Elektrolyse einer Lsg. von Ammoniummolybdat in HCl oder Oxalsäure. — 2. Man löst Alkalimolybdat in überschüssigem HCl, gibt KJ zu, setzt durch längeres Kochen der Lsg. das Jod in Freiheit und behandelt die rote Lsg. mit Alkali. — Gelbe Flocken, sll. in wss. KCN (s. bei $2KCN,MoO_2(CN)_2$). Péchard (*Compt. rend.* **118**, 804; *J. B.* **1894**, 1222).

γ) $MoO_2,2H_2O$. *Bzw.* $Mo(OH)_4$. — Man erhitzt saures Ammoniummolybdat mit HCl und KJ und fällt dann mit NH_3. — Löst sich in der Lsg. von 5 : 12 Natriumwolframat zu einer orangeroten Fl. Aus dieser Lsg.

erhält man mit Chloriden oder Bromiden der Alkalien oder Erdalkalien Ndd., die sich in h. W. lösen und aus dieser Lsg. sich in schwach braunen Kristallen ausscheiden. Das in diesen Salzen vorhandene MoO_2 absorbiert an der Luft lebhaft O. Es liegen Molybdänwolframate vor, das K-Salz z. B. vielleicht von der Formel $5K_2O,12WO_3,MoO_2,16H_2O$. Reduziert schnell 14 : 6 Ammoniummolybdat unter B. einer blauen Lsg., die wohl Mo_2O_5 enthält. Ebenso wird MoO_3 und WO_3 in Phosphormolybdaten und -wolframaten reduziert. Gibbs (*Am. Chem. J.* **17**, 167; *J. B.* **1895**, 714).

δ) $MoO_2,3H_2O$. — Durch Einw. von wss. $Na_2S_2O_3$ auf Ammoniummolybdat (daneben entsteht MoO_3). Faktor (*Pharm. Post* **34**, 485; *C.-B.* **1901** II, 878).

ε) $2MoO_2,15H_2O$. — B. siehe bei $NH_4HMo_2O_4S_3$. Gef. im gewaschenen bei 120° getrockneten Rückstand 36.42 % Mo (ber. 36.49). Krüss (*Ann.* **225**, (1884) 1).

c) *Molybdändioxydsalze.* — Das geglühte MoO_2 löst sich nicht in wss. Säuren; nur ein wenig in sd. konz. H_2SO_4 und sd. wss. Kaliumbitartrat im Anfang, dann auch bei Erneuerung der Säure nicht mehr. Löst sich nur langsam in schm. $KHSO_4$ und $NaHSO_4$. — Zur Darst. der Salze löst man entweder b, α) in den Säuren, oder man übergießt überschüssiges Mo mit der betreffenden Säure und tropft die richtige Menge verd. HNO_3 ein. Oder man digeriert überschüssiges Mo mit Molybdänsäure und der betreffenden Säure, bis die blaue Farbe in Rotbraun übergegangen ist. Die wss. Lsg. des $MoCl_4$ zeigt das Verhalten der Dioxydsalze; sie ist konz. schwarz, wird durch Verd. blaugrün, grüngelb, tief dunkelrot, rostfarben und endlich gelb. Berzelius. Enthält $MoCl_4$ Dioxychlorid, so löst es sich mit schön blauer Farbe. H. Rose. — Die Molybdändioxydsalze sind in wasserfreiem Zustande fast schwarz, in wasserhaltigem rot und bilden mit W. rotbraune Lsgg. Schmecken herb, etwas säuerlich, hinterher metallisch. Die wss. Lsgg. haben Neigung, beim Erwärmen an der Luft durch Oxydation blau zu werden. Sie färben sich mit Zn schwarz und geben einen schwarzen Nd. von Molybdänihydroxyd. H_2S fällt aus ihnen erst nach einiger Zeit braunes Molybdänsulfid. Sie geben mit NH_3 oder KOH einen rostbraunen, in überschüssigem KOH unl. Nd., der sich bei nicht hinreichendem NH_3 wieder in der Fl. löst, und der bei großer Verdünnung nur dann erscheint, wenn durch Zusatz von NH_4Cl das Hydroxyd unl. in W. wird. K_2CO_3 oder Na_2CO_3 erzeugen denselben Nd., l. im Überschuß. Berzelius. $(NH_4)_2CO_3$ oder $KHCO_3$ gibt einen hellbraunen, im Überschuß l. Nd. H. Rose. Natriumphosphat fällt braunweiß. Ammoniumsulfid fällt gelbbraunes, im Überschuß l. Molybdänsulfid. $K_4Fe(CN)_6$ und $K_3Fe(CN)_6$ geben einen dunkelbraunen Nd., im Überschuß unl. Galläpfeltinktur gibt wenig graubraunen Nd. und färbt tief rotbraun. Oxalsäure bewirkt keinen Nd. — Unl. Molybdändioxydsalze werden mit wss. KOH oder NaOH an der Luft bald zers. durch B. von Alkalimolybdat. Berzelius. — Molybdändioxyd bildet keine Salze. Guichard (*Compt. rend.* **143**, 744; *C.-B.* **1907** I, 223).

D. Zwischen MoO_2 und MoO_3 liegende Oxyde. a) *Olivengrünes Molybdänoxyd.* — 1. Digeriert man in einer verschlossenen Flasche bei 40° bis 60° 2 T. gepulvertes Mo mit 1 T. Molybdänsäure und sehr viel W., so bildet sich nach einigen Tagen eine erst dunkelblaue, dann bleibend dunkelgrüne Fl., aus der NH_4Cl-Pulver ein grünes Prod. völlig niederschlägt, das sich in reinem W. wieder l. zeigt. — 2. Löst man braunes und blaues Molybdänoxyd zugleich in HCl, so fällt NH_3 hieraus einen ähnlichen grünen Nd., der mit NH_4Cl-haltigem W. gewaschen werden kann, aus dem jedoch W. das blaue Oxyd auszieht und das braune als Hydroxyd zurückläßt. Berzelius. Auch ein von Bucholz durch Digerieren von e) mit Mo und W. erhaltenes hellblaues Prod. gehört nach Berzelius hierher. — Muthmann (*Ann.* **238**, (1887) 108) konnte kein olivengrünes Oxyd von konstanter Zus. erhalten.

b) *Molybdänblau. Allgemeines und von wechselnder Zusammensetzung.* — Bestimmte Verbb. im Folgenden. — Man kann nur dann mehrere blaue Molybdänoxyde annehmen, wenn sie physikalisch oder chemisch Unterschiede aufweisen. Geringe Unterschiede in der chemischen Zus. müssen der Ggw. von MoO_3 zugeschrieben werden. Alle neu beschriebenen blauen Molybdänoxyde sind identisch mit MoO_2,$4MoO_3$,$6H_2O$ oder sind Mischungen des letzteren mit Molybdänsäure. Guichard (*Compt. rend.* **134**, 173; *C.-B.* **1902** I, 454). — Setzt man eine genügend konz. Lsg. von Mo_2O_5,$2SO_3$ der Luft aus, so wechselt die Zus. des erhaltenen blauen Oxyds je nach den Versuchsbedingungen. Es ist möglich, daß mehrere blaue Molybdänoxyde bestehen, die in ihrer Konstitution verschieden sind. Bailhache (*Compt. rend.* **133**, (1901) 1210; *C.-B.* **1902** I, 251). — Über ultramikroskopische Beobachtungen s. Biltz u. Geibel (*Nachr. Ges. Wiss. Götting.* **1906**, 141; *C.-B.* **1906** II, 851).

c) $Mo_{20}O_{41}$,$21H_2O$. *Bzw.* Mo_2O_5,$18MoO_2$,$21H_2O$. *Wasserlösliches Molybdänblau.* — Ammoniummolybdänylchlorid in viel W. wird kürzere Zeit der Luft ausgesetzt. Das Blau wird in W. gelöst, dadurch von etwas unl. Blau getrennt und mit NH_4Cl gefällt. — Ll. in W. mit sehr tiefer Farbe, unl. in NH_4Cl-haltigem Wasser. Klason (*Ber.* **34**, (1901) 158).

	Berechnet	Klason Gefunden
Mo	59.27	58.97
H_2O	11.66	12.58
Oxydierender O	0.49	0.47

d) Mo_5O_{12}. — Man behandelt das Prod., das nach Ausziehen der zur Darst. von Mo_3O_8 von Berlin (s. S. 895) angegebenen Schmelze mit NH_3 erhalten wird, mit konz. HCl. — Oxydiert sich etwas bei mehrtägigem Stehen mit lufthaltigem W. (Blaufärbung der überstehenden Fl.). Beim Eintragen in geschmolzenes KOH entwickelt sich lebhaft Gas (jedenfalls H), und es entsteht Kaliummolybdat. Wird nicht angegriffen beim Kochen mit Alkalien, HCl und verd. H_2SO_4. L. in w. konz. H_2SO_4 zu einer schön grün gefärbten Fl., die sich jedoch unter Entw. von SO_2 leicht höher oxydiert, zuerst blau und dann farblos wird. Dasselbe tritt bei mehrstündigem Erhitzen mit verd. H_2SO_4 im zugeschmolzenen Rohr auf 130° bis 140° ein. HNO_3 oxydiert rasch zu unl. Molybdänsäure; Königswasser und Chlorwasser unter gleichzeitiger Lsg. Muthmann (*Ann.* **238**, (1887) 108).

		Muthmann		
Mo	71.43	71.33	71.15	71.33
O	28.57		28.52	
Mo_5O_{12}	100.00			

e) Mo_2O_5. α) *Wasserfrei.* — 1. Man glüht β) in der Luftleere. Rammelsberg (*Pogg.* **127**, (1866) 290). — 2. Durch vorsichtiges Erhitzen von β) im CO_2-Strom. Das Prod. enthält kleine Mengen von (durch Alkalien ausziehbarem) MoO_3 und MoO_2. Klason (*Ber.* **34**, (1901) 148). — 3. Zu Ammoniummolybdat wird ein Gemisch von KJ und HCl gefügt und leicht erhitzt. Das ausfallende Prod. wird durch Dekantieren gewaschen. Péchard (*Ann. Chim. Phys.* [6] **28**, (1893) 537). — Nach (1) braun. Teilt dem Wasser nur wenig blaue Farbe mit. Rammelsberg. Violett-schwarzes Pulver. Klason. — Das reine ist ll. in W. zu einer stark gefärbten Fl., die, mit H_2O_2 versetzt, sogleich grün und dann gelb wird: Permolybdänsäure (s. S. 908). Péchard. L. in H_2SO_4 und HCl, aber um so schwieriger, je höher die Temp. bei der Darst. war. Klason.

	Berechnet von Klason	Gefunden Klason	Rammelsberg	
Mo	70.56	70.69	70.58	69.81
Oxydierender O	5.84	5.36		

β) *Mit 3 Mol. H_2O. Bzw.* $MoO(OH)_3$. — 1. Ammoniummolybdänylchlorid, in viel W. gelöst, wird in der Kälte unter Rühren mit einer

verd. Lsg. von 3 Mol. wss. NH_3 auf je 1 At. Mo in dünnem Strahl versetzt. Die Verb. ist schwierig auszuwaschen und oxydiert sich langsam dabei. Einige Male mit W. waschen, wiederholt stark pressen und zuletzt in der Luftleere über P_2O_5 trocknen. Kann kaum ganz rein dargestellt werden. KLASON. — 2. Man vermischt die HCl-sauren Lsgg. des Molybdändioxyds und der Molybdänsäure, wäscht den Nd. mit alkoh. NH_4Cl und trocknet neben H_2SO_4. RAMMELSBERG (*Pogg.* **127**, (1866) 290). — Ähnelt gefälltem $Fe(OH)_3$, hat aber etwas hellere Farbe. Wl. in W. (2 g in 1 l); unl. bei Ggw. von NH_4Cl. Weinsäure und ähnliche Säuren verhindern seine Fällung. Unl. in Ätzalkalien, etwas l. in NH_3, viel mehr l. in Alkalikarbonaten und in Ammoniumkarbonat. Ist das einzige bekannte Pentoxydhydrat, das keine sauren Eigenschaften besitzt. KLASON.

	Berechnet von KLASON	KLASON Gefunden		RAMMELSBERG Gefunden	
Mo	58.38	58.12	60.58	57.61	56.32
Oxydierender O	4.90	4.08	4.81		
H_2O	16.56	17.09	15.50	18.38	18.66

Vgl. zu den Zahlen von RAMMELSBERG die Verb. $Mo_3O_8,5H_2O$.

f) $Mo_4O_{10},3H_2O$ (?). — Entsteht bei der Einw. von gasförmigem HJ auf Molybdänsäure. Einzelheiten im Original. — Blau. Als Reduktionsprodukt zu betrachten. SMITH u. OBERHOLTZER (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 236).

	Berechnet	SMITH u. OBERHOLTZER Gefunden
Mo	64.21	64.35
H_2O	9.03	8.74

g) Mo_3O_8. *Molybdändioxydmolybdat. Blaues Molybdänoxyd.* α) *Wasserfrei.* — Natürlich als *Ilsemannit.* Soll entstanden sein durch Einw. von SO_3 auf Wulfenit. HÖFER (*N. Jahrb. Miner.* **1871**, 566). Ilsemannit ist nicht Mo_5O_{14}. MUTHMANN (*Ann.* **238**, (1887) 108). — 1. Bildet sich fast immer zuerst beim Behandeln in Lsg. befindlicher Molybdänsäure mit reduzierenden Agentien. Bei längerer Einw. oder beim Erwärmen findet gewöhnlich weitere Reduktion statt unter B. grüner oder brauner Lsgg. Bei der Oxydation niederer Molybdänoxyde ist das blaue Oxyd immer das letzte Prod. vor der Molybdänsäure. Eine reine Lsg. von Mo_3O_8 wird durch Erwärmen von Mo in wss. Molybdänsäure dargestellt. Da ein Zusatz von H_2SO_4 nicht schadet, so wurde die leicht rein darstellbare Molybdänschwefelsäure verwendet. (Näheres im Original.) MUTHMANN. — 2. Eine schwach saure Lsg. von Ammoniummolybdat (aus 50 g MoO_3) wird mit 10%iger $SnCl_2$-Lsg. (15 bis 25 ccm) gefällt, der Nd. einige Male durch Dekantieren gewaschen, abgesaugt und bei 100° getrocknet. ROGERS u. MITCHELL (*J. Am. Chem. Soc.* **22**, 350; *C.-B.* **1900** II, 366). — 3. Eine saure Lsg. von Ammoniummolybdat und einige Tropfen wss. SO_2 zur Lsg. von Hypophosphiten zugesetzt, gibt eine blaue Fällung bzw. Blaufärbung. Die anderen Säuren des P geben diese Rk. nicht. Alkaloide und die meisten Salze (außer Chloraten, Sulfiden und Hyposulfiten) verhindern ihr Eintreten nicht. Der blau färbende Körper enthält wahrscheinlich die Verb. Mo_3O_8. MILLARD (*Pharm. J. Trans.* [3] **19**, 585; *J. B.* **1889**, 2357). — 4. Durch Elektrolyse von geschmolzenem MoO_3 in einem U-Rohr mit Platindrahtelektroden werden glänzende Kristalle erhalten, die durch NH_3 von freiem MoO_3 zu befreien sind. BUFF u. WÖHLER (*Ann.* **110**, 275; *J. B.* **1859**, 37). Vgl. jedoch MUTHMANN (*Ann.* **238**, (1887) 108). — 5. Man erhitzt ein Gemenge von $3(NH_4)_2O,7MoO_3,4H_2O$ mit wenigstens 2 T. Molybdänsäure in geschlossenem Tiegel bis zum Schmelzen und laugt überschüssiges MoO_3 mit NH_3 aus. Bei mehr Ammoniumsalz ist ein mattbraunes sauerstoffärmeres Pulver beigemischt. BERLIN (*J. prakt. Chem.* **49**, 447; *J. B.* **1850**, 308). So nicht ganz stickstofffrei. UHRLAUB (*Verbb. einiger Metalle mit Stickstoff*, Göttingen **1859**, 21). — 6. Man erhitzt Ammoniummolybdändioxydmolybdat bei Luftab-

schluß. Rammelsberg (*Pogg.* **127**, (1866) 290). Über Darst. von Mo_3O_8 s. auch bei $18MoO_3,14NH_3,3H_2O_2,18H_2O$. Baerwald (*Dissert., Berlin* **1885**).

Nach (4) fast vollkommen kupferfarbene Kristallblättchen, die an der Luft beim Trocknen bläulich anlaufen; sehr gute Leiter der Elektrizität. Nach (6) dunkelblau; nach (5) beinahe metallisch glänzendes, zwischen braungelb und violett gefärbtes Pulver. — Blauviolettes kristallinisches Pulver. Baerwald. — Leichter durch H reduzierbar als MoO_3, Rogers u. Mitchell, als MoO_3 oder MoO_2 (s. S. 891). Martin (*Chem. N.* **92**, 185; *C.-B.* **1905** II, 1617). — (4) und (5) werden durch NH_3 nicht angegriffen, von HNO_3 leicht oxydiert, (4) wird von HCl oder H_2SO_4 nicht angegriffen. — Alkalien zers. unter B. des entsprechenden Molybdats und Abscheidung von Molybdändioxydhydrat. Scheint mit Säuren Verbb. einzugehen. Muthmann.

Über *kolloidales* Mo_3O_8: Biltz (*Ber.* **37**, 1095; *C.-B.* **1904** I, 1123), sein Verhalten zur Faser: Biltz (*Nachr. Ges. Wiss. Götting.* **1904**, 1; *C.-B.* **1904** I, 1039). Über kolloidal gelöstes Molybdänblau s. Biltz. Die blaue Lsg. zeigt ein ähnliches Absorptionsspektrum wie die kolloidale Molybdänsulfidlösung. Winssinger (*Bull. Acad. Belg* [3] **15**, 390; *J. B.* **1888**, 290).

	Berechnet von	Gefunden				
	Muthmann	Rammelsberg (1)	Berlin (2)	Wöhler (3)	Muthmann (Mittel)	Baerwald
Mo	69.23	68.00	69.26	69.33	69.00	69.38

β) *Mit 5 Mol.* H_2O. — Mol.-Gew.: Gef. 447, 481 (ber. 416). Marchetti. — 1. Man setzt Mo oder das Molybdändioxydhydrat, mit W. befeuchtet, längere Zeit der Luft aus oder kocht es an der Luft mit W. — 2. Man reibt 4 T. Molybdänsäure mit 2 T. Mo oder mit 3 MoO_2 und wenig W. in der Wärme zu feinem Brei, kocht diesen mit wenig W. aus, gießt ab, reibt den Rückstand wieder, kocht mit frischem W. aus und dampft die erhaltenen blauen Lsgg. bei abgehaltener Luft oder in Berührung mit etwas Mo ab. Bucholz. — 3. Man mischt wss. Lsg. von $3(NH_4)_2O,7MoO_3,4H_2O$ mit der Lsg. von MoO_2 in HCl. Die Fl. wird sogleich dunkelblau und läßt das blaue Oxyd fallen, das man auf einem Filter sammelt. Durch dieses geht eine hellblaue Fl., wenn das Ammoniummolybdat, eine grüne, wenn die Lsg. von MoO_2 in HCl im Überschuß angewandt worden war. Man wäscht das Hydrat zuerst mit NH_4Cl-haltigem W., das sich nur wenig färbt, dann mit A. oder mit k. W., die jedoch mehr lösen, und trocknet an der Luft, wobei es sich nicht oxydiert. Berzelius. — 4. Man erwärmt Calciummolybdat mit verd. HCl bis zur Lsg., fügt auf 3 T. Calciummolybdat 2 T. Rohr- oder Traubenzucker hinzu, kocht einige Minuten, fällt die dunkelblaue Lsg. mit konz. NaCl oder $CaCl_2$ und wäscht den Nd. mit dem Fällungsmittel, zuletzt mit wenig Wasser. Maschke (*Z. anal. Chem.* **12**, 384; *C.-B.* **1874**, 197). Vgl. Schönn (bei Molybdaten). — 5. Mo wird in starkem Königswasser aufgelöst, die überschüssige HNO_3 durch Eindampfen verjagt, indem in dem Maße, wie die Fl. sich konzentriert, HCl hinzugefügt wird. Wenn kein Geruch nach Cl oder nitrosen Dämpfen mehr wahrzunehmen ist, wird bis zur B. von Krüstchen auf der Oberfläche der Fl. eingedampft, das gleiche Vol. W. hinzugefügt, nach Abkühlenlassen filtriert, falls sich ein kristallinischer Nd. von Molybdänsäure gebildet hat, und elektrisch reduziert. Die Fl. wird sofort grünlich, dann intensiv blau. Nach 2 bis 3 Stunden saugt man die an der Kathode ausgeschiedene Verb. ab und trocknet zwischen Fließpapier. Marchetti (*Z. anorg. Chem.* **19**, (1899) 391).

Dunkelblaues indigoähnliches Pulver von bitterem herbem metallischem Geschmack. Bucholz. Glänzendes kristallinisches fast scharzes Pulver, das, noch feiner pulverisiert, intensiv blau erscheint. Durch Konzentrieren der Mutterlauge in der Luftleere können 2 bis 3 mm große Kristalle von intensiver Indigofarbe mit metallischen oberflächlichen Reflexen erhalten werden. Mar-

CHETTI. Triklin: {001}, {010}, {110}, {1$\bar{1}$0}. (010) : (001) = 72°45′; (001) : (110) = 64°47′; (001) : (1$\bar{1}$0) = 81°07′; (110) : (010) = 59°36′; (110) : (1$\bar{1}$0) = 58°18′. Nur angenäherte Messungen. BARTALINI bei MARCHETTI. Vgl. a. GROTH (*Chem. Kryst.* **1**, (1906) 125). — Läßt sich durch Glühen in der Luftleere von W. befreien. BERZELIUS. Rötet stark Lackmus. In W. sehr (zll. MARCHETTI) reichlich l., besonders in h., ohne daß sich beim Erkalten etwas absetzt. BUCHOLZ. Zll. in W. mit intensiv blauer Färbung. Nach Zusatz von NH_4Cl zur konz. Lsg. scheidet sich beim Stehen der Fl. die kristallinische Verb. ab, mit denselben Eigenschaften wie vorher; die Fl. bleibt nach wie vor intensiv blau. MARCHETTI. — Aus der stark dunkelblauen wss. Lsg., die bei großer Konz. Sirupkonsistenz besitzt, BUCHOLZ, schlägt NH_4Cl den größten Teil des Hydrats nieder, doch bleibt sie noch blaßblau (intensiv blau. MARCHETTI). Beim Abdampfen an der Luft wird sie durch Oxydation blasser. A. löst ein wenig. BERZELIUS. Das nach (4) dargestellte ist ll. in W. und A. zu sehr stark gefärbten Lsgg. Die wss. Lsg. wird sehr leicht entfärbt durch Alkalien, Cl, HNO_2, H_2O_2, $HMnO_4$ und, nach dem Erhitzen, anscheinend auch durch andere Substanzen. MASCHKE. Die Verb. wird durch H_2O_2 zuerst entfärbt, dann gelb gefärbt. SCHÖNN (*Z. anal. Chem.* **9**, (1870) 42). Vgl. Molybdate.

NH_3 und KOH entziehen MoO_3 und hinterlassen MoO_2. Sehr verd. Alkali löst alles und setzt erst beim Kochen MoO_2 ab. Ebenso wirken stärkere Säuren auf die geglühte Verb. — Gef. 56.73% Mo (ber. 56.92). MARCHETTI.

γ) *Salze?* — Die Säuren bilden mit β) dunkelblaue Lsgg., die beim Abdampfen sirup- oder extraktartige dunkelblaue Massen liefern und sich an der Luft, besonders in der Wärme, durch Oxydation entfärben. KOH entfärbt die blaue Lsg. unter Fällung des braunen Molybdändihydroxyds, bei großer Verd. bleibt jedoch die Fl. blau; NH_4Cl fällt nur einige dieser Lsgg. BUCHOLZ, BERZELIUS.

h) Mo_4O_{11}. α) *Wasserfrei.* — Aus 4 T. MO_3 und 1 T. KJ durch Erhitzen bei Luftabschluß. Die sonst erhaltenen Reduktions-Prodd. sind sehr wechselnd zusammengesetzt. — Stahlblau, metallglänzend und kristallinisch, u. Mk. nur selten deutliche langsäulige Formen; Strich schmutzig blau. — Gef. 68.60, 68.71, 68.25% Mo: (ber. 68.55). SCHULZE (*J. prakt. Chem.* [2] **21**, (1880) 440).

β) *Mit 6 Mol. H_2O. Bzw.* $Mo_2O_3,2MoO_4,6H_2O$. — Durch Einw. von $BaMoO_4$ auf $Mo_2O_5,2SO_4$. — L. in W. Zeigt die Eigenschaften des von GUICHARD aus MoO_2 dargestellten blauen Oxyds. Bei Einw. von Alkalien entsteht ein hellrotes Oxyd, das durchaus verschieden von MoO_2 ist. S. a. bei $(Mo_2O_3)_3,(Mo_7O_{24})_2,18H_2O$ (S. 898). BAILHACHE (*Compt. rend.* **133**, 1210; *J. B.* **1901**, 484).

i) Mo_5O_{14}. α) *Wasserfrei.* — 1. Man erhitzt Mo oder MoO und Mo_2O_3 nicht zu lange an der Luft. BERZELIUS. RAMMELSBERG (*Pogg.* **127**, (1866) 290). — 2. Man glüht β) im Vakuum. BERZELIUS. — Nach (1) fast schwarz, nach (2) braun. Teilt dem W. nur wenig blaue Farbe mit.

Das Molybdänblau von BERZELIUS enthält kein Dioxyd, sondern Semipentoxyd; es ist kein Molybdat eines Molybdänoxydes, sondern gehört den sog. komplexen Säuren bzw. Salzen an. KLASON (*Ber.* **34**, (1901) 158).

β) *Mit 6 Mol. H_2O. Bzw.* $MoO_2,4MoO_3,6H_2O$. — 1. Durch Vereinigung von MoO_2 und MoO_3 bei Ggw. von W. — 2. Man läßt MoO_3 in W. in Berührung mit reduziertem Mo, filtriert nach mehreren Tagen die erhaltene blaue Lsg. ab und behandelt von neuem, gegen Luft geschützt, mehrere Tage mit überschüssigem Mo-Metall. — 3. Man fällt (in der Kälte, GUICHARD) in HCl gelöstes (überschüssiges, GUICHARD) MoO_2 durch in HCl gelöstes Ammoniummolybdat, wäscht den blauen Nd. mit einer gesättigten NaCl-Lsg.,

dialysiert mehrere Tage und verdampft die dadurch von fremdem Salz befreite blaue Lsg. in H oder in der Luftleere. Rammelsberg (*Pogg.* **127**, (1866) 281); man wäscht den blauen Nd. sorgfältig bis zur vollkommenen Entfernung der HCl in CO_2-Atmosphäre, trocknet in der Luftleere über H_2SO_4 oder besser durch trocknen H im Wasserbad. Guichard (*Compt. rend.* **131**, 389; *C.-B.* **1900** II, 662).

Nicht hygroskopisches, kolloidales Pulver, $D.^{18}$ 3.6. Sll. in W., liefert beim Eindampfen einen sirupdicken, immer fester werdenden Rückstand. Verliert unter Farbenänderung sein Kristallwasser bei 100° und hinterläßt dabei ein inhomogenes Gemisch von MoO_3 und MoO_2. H macht Mo frei, Cl liefert MoO_2Cl_2. Trocknes NH_3 bildet ein Gemenge von MoO_2 und MoO_3, reduziert bei höherer Temp. unter Mo-Abscheidung. Einige Säuren (z. B. Essigsäure) wirken nicht ein, dagegen alkal. Lsgg. Eine genügend konz. Lsg. von i, β) wird durch 4%ige HCl teilweise, durch 20%ige HCl vollständig gefällt; durch HCl von noch stärkerer Konz. wird die Fl. erst gelb, dann grün. H_2SO_4 wirkt wie HCl, HNO_3 oxydiert schnell zu MoO_3. Über Formel und Analyse s. im Original. Guichard (*Compt. rend.* **131**, 419; *C.-B.* **1900** II, 663; *Ann. Chim. Phys.* [7] **23**, 498; *C.-B.* **1901** II, 620).

Als notwendige Folge der Annahme, daß MoO_2 keine Salze zu bilden vermag, muß man dem blauen Molybdänoxyd statt $MoO_2,4MoO_3,6H_2O$ die Konstitution $Mo_2O_5,3MoO_3,6H_2O$ zuerteilen. Guichard (*Bull. soc. chim.* [4] **1**, 446; *C.-B.* **1907** II, 211). S. auch beim Dioxyd und Trioxyd.

k) $Mo_{20}O_{57},18H_2O$. *Bzw.* $3Mo_2O_3,2Mo_7O_{24},18H_2O$. — Durch Einw. von $3BaO,7MoO_3$ auf $Mo_2O_5,2SO_3$. — Besitzt dieselben Eigenschaften und scheinbar die gleiche Farbenintensität wie $Mo_2O_3,2MoO_4,6H_2O$ (s. S. 897). Bailhache.

l) Mo_7O_{20}. — 1. Konz. Lsgg. des gewöhnlichen Ammoniumparamolybdats oder von Natriummolybdat werden mit HCl stark angesäuert und in einer matten Platinschale 2 bis 3 Min. mit 2.5 Amp. elektrolysiert. Der Nd. wird wegen seiner Leichtlöslichkeit mit möglichst k. W. ausgewaschen und bei 105° getrocknet. — Gef. 67.68, 67.41, 67.6% Mo (ber. 67.74). Junius (*Z. anorg. Chem.* **46**, (1905) 428).

m) $Mo_{26}O_{77},24H_2O$. *Bzw.* $Mo_2O_5,24MoO_3,24H_2O$. *(Unlösliches Molybdänblau.)* — 150 g Ammoniummolybdänylchlorid, in etwa 2.5 l W. gelöst, werden den ganzen Sommer der Luft ausgesetzt (daneben ist etwas in der Lsg. befindliche Molybdänsäure). — Eine der Phosphormolybdänsäure analoge Verb. Klason (*Ber.* **34**, (1901) 158).

	Berechnet	Klason Gefunden
Mo	60.00	60.11
Oxydierender O	0.39	0,37
H_2O	10.39	9.59

Enthält wahrscheinlich mehr H_2O, als die Formel angibt. Klason.

E. MoO_3. Molybdäntrioxyd. [Sowohl für die wasserfreie wie für die wasserhaltige Verb. findet sich in der Literatur die Bezeichnung *Molybdänsäure.* Kieser.] — Die käufliche Molybdänsäure ist Monoammoniumanhydrotrimolybdat, $NH_3,3MoO_3$, $^1/_2H_2O$. Klason (*Ber.* **34**, (1901) 153). — Dem Molybdänsäureanhydrid scheint die Formel Mo_2O_6 zuzukommen. Beckmann (*Z. physik. Chem.* **53**, 129; *C.-B.* **1905** II, 1076).

a) *Wasserfrei.* — Natürlich als *Molybdit.* — α) *Bildung und Darstellung.* — Darst. der Molybdänsäure oder des Ammoniummolybdats, woraus dann MoO_3 gewonnen wird, s. S. 877. — 1. Beim fortgesetzten Erhitzen des Mo oder seiner niedrigeren Oxyde, oder des Molybdänsulfids an der Luft. — 2. Bei der Einw. der HNO_3 auf dieselben Körper. — 3. Beim Glühen des Metalls oder der Oxyde

in Wasserdampf, Regnault (*Ann. Chim. Phys.* **62**, (1836) 356), oder mit KOH Liebig (*Kastn. Arch.* **2**, (1824) 57), unter Wasserstoffentwicklung. — 4. Aus Ammoniumphosphormolybdat durch Sublimieren. Stierlin (*J. prakt. Chem.* [2] **14**, (1876) 464).

β) *Reinigung.* — Unreine Molybdänsäure läßt sich durch Umwandlung in Ammoniumsalz und Umkristallisieren dieses Salzes reinigen; bei Ggw. von H_3PO_4 sicher, wenn man letztere aus der ammoniakalischen Lsg. durch $MgCl_2$ ausfällt. In dieser Weise läßt sich auch aus den bei Best. von H_3PO_4 abfallenden Lsgg. die Molybdänsäure wiedergewinnen. S. Fresenius (*Z. anal. Chem.* **10**, 204; *J. B.* **1871**, 942), auch Muck (*Z. anal. Chem.* **8**, 377; **10**, 307; *J. B.* **1869**, 917; **1871**, 942), Maschke (*Z. anal. Chem.* **12**, 380; *J. B.* **1873**, 943), Uelsmann (*das.* **16**, (1877) 52). — Käufliche unreine Molybdänsäure mit Gehalt an Na und H_2SO_4 reinigt Debray (*Compt. rend.* **46**, 1098; *J. B.* **1858**, 156) durch Mischen mit gleichviel NH_4Cl, Erhitzen in einem hessischen Tiegel bis zum Rotglühen, Auswaschen mit W. und durch Rösten des zurückbleibenden Gemenges von Mo, Molybdänoxyd und Molybdänsulfid oder durch Oxydation mit HNO_3. So kann man auch das beim Schmelzen von Gelbbleierz mit Na_2CO_3 erhaltene Natriummolybdat verarbeiten. Elbers.

γ) *Physikalische Eigenschaften.* — Weißes zartes talkähnliches Pulver; geschmolzen gräulich- oder gelblichweiß, strahlig kristallinisch, von $D.^{21}$ 4.39. Safarik (*Ber. Wien. Akad.* [II] **47**, 256; *J. B.* **1863**, 15). Durch Sublimieren sehr glänzende farblose durchsichtige dünne Tafeln, aus dem Schmelzfluß Nadeln des rhombischen Systems. a : b : c = 0.3872 : 1 : 0.4792. Tafeln nach {010}, mit {100}, {203}, {102}, {103}, {001}. Nadeln von {010}, {430} mit {203} am Ende. (430) : (010) = 73°12′; (203) : (001) = 39°57′; (102) : (001) = 31°55′; (103) : (001) = 22°53′. Sehr vollkommen spaltbar nach {010}, deutlich nach {100}, {001}. A. E. Nordenskjöld (*Pogg.* **112**, (1861) 160). Groth (*Chem. Kryst.* **1**, (1906) 110). Nach (4) äußerst dünne, h. gelbe, k. weiße, perlmutterglänzende Schüppchen und Täfelchen von rhombischer Struktur. Diese Täfelchen sind sehr zerbrechlich und teilen sich beim Druck zwischen den Objektgläschen zu feinen Nadeln. Täfelchen und Nadeln zeigen im Polarisationsmikroskop ein wunderbares Farbenspiel. Stierlin.

Reflektionsvermögen:

Wellenlänge	7530	6685	6080	5570	4920	4685	4500	4340
bei 25°		0.695	0.613	0.517	0.309	0.139	0.068	0.045
bei 275°	0.720	0.596	0.465	0.335	0.101		0.040	

Das Reflektionsspektrum rührt vom Licht her, das teils von der Oberfläche (nahezu weiß), teils von inneren Flächen reflektiert ist; die Farbe des Pigments wesentlich von dem aus dem Innern reflektierten Licht. Nichols u. Snow (*Phil. Mag.* [5] **32**, 401; *J. B.* **1891**, 324). — Molybdänsäure und Alkalimolybdate können, obwohl selbst inaktiv, das Drehungsvermögen optisch aktiver Substanzen erhöhen. Genauer wurde die Änderung des Drehungsvermögens der Weinsäure beim Zufügen von Natriummolybdat untersucht. Gernez (*Compt. rend.* **104**, 783; *J. B.* **1887**, 362). — S. auch später, besonders bei komplexen Säuren und ihren Salzen. — MoO_3 ist ein guter Leiter der Elektrizität. Bleekrode (*Phil. Mag.* [5] **5**, 375, 439; *J. B.* **1878**, 148).

δ) *Chemisches Verhalten.* 1. *Am Licht und beim Erhitzen; Reaktion.* — Über Lichtwirkung s. Eder (*Ber. Wien. Akad.* [II] **92**, 340; *Monatsh.* **6**, 495; *J. B.* **1885**, 347). — Färbt sich beim jedesmaligen Erhitzen citronengelb. Schmilzt in Rotglut (bei Gehalt an Alkali leichter) zu einer braungelben Fl.; verflüchtigt sich in verschlossenen Gefäßen erst bei hoher Temp., an der Luft schon beim Schmelzen als weißer Rauch, der sich über der geschmolzenen M. zu einem kristallinischen Sublimat verdichtet. Schmilzt bei Luftzutritt unzers. bei etwa 791°. Groschuff (*Z. anorg. Chem.* **58**, (1908) 113). Verflüchtigt sich auf Platin-

draht in der blauen Flamme des Lötrohrs unter gelbgrüner Färbung derselben, Plattner, besonders nach dem Befeuchten mit HCl. Merz (*J. prakt. Chem.* **80**, 495; *J. B.* **1860**, 608). Verliert bei 1750° etwas Sauerstoff. Read (*J. Chem. Soc.* **65**, 313; *J. B.* **1894**, 5). Wird im Knallgasgebläse zum Metall. Kastner (*Kastn. Arch.* **26**, (1835) 465). Schmeckt scharf, metallisch. Rötet Lackmus. Bräunt Kurkuma, besonders in HCl- oder HNO_3-saurer Lsg. Wittstein (*Pharm. Viertelj.* **9**, 282; *J. B.* **1860**, 159). A. Müller (*J. prakt. Chem.* **80**, 119; *J. B.* **1860**, 159).

2. *Gegen Reduktionsmittel im allgemeinen.* — Man erhält 1. MoO_2, wenn sauren Alkalimolybdaten O entzogen wird; 2. Mo_5O_{12}, wenn während der Reduktion überschüssiges freies MoO_3 vorhanden war; 3. Mo durch länger andauernde Einw. reduzierender Gase bei sehr hoher Temp. Muthmann (*Ann.* **238**, (1887) 108). Das Endprodukt der Reduktion auf nassem Wege ist ein zwischen Mo_2O_3 und MoO liegendes Suboxyd, wohl Mo_5O_7, dessen Lsg. an der Luft augenblicklich zu Mo_2O_3 oxydiert wird. v. d. Pfordten (*Ann.* **222**, (1884) 137).

3. *Gegen Wasserstoff.* — Durch Glühen mit H tritt Reduktion zu Metall, durch Digerieren mit HCl und Kaliumamalgam, oder Zn oder anderen das W. zers. Metallen und durch Cu zu Mo_2O_3 ein, Kastner; bei 300° bis 470° zu MoO_2 (ohne daß die Oxyde Mo_2O_5 und Mo_2O_{12} entstehen), bei über 500° zu Mo, nicht zu Mo_2O_3. Guichard (*Compt. rend.* **125**, 26; *C.-B.* **1897** II, 407; *Compt. rend.* **125**, 105; *C.-B.* **1897** II, 470; *Bull. soc. chim.* [3] **17**, (1897) 902). Gibt in andauernd aber nur schwach entwickeltem H ein Braun, das bald in Hellgrün übergeht. Manchmal tritt zuerst eine bläuliche Farbe auf, die aber auch in Hellgrün übergeht. Reichard (*Chem. Ztg.* **27**, 1; *C.-B.* **1903** I, 362). Bei der Reduktion von Molybdänoxyd in H gibt es nach Hitchcock (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, 232; *C.-B.* **1898** I, 880) N ab; die Dichte des Gases war für N anormal, doch konnte im Spektrum des Gases Argon oder Helium nicht nachgewiesen werden.

4. *Gegen Metalle.* — Glühen mit K oder Na reduziert unter starker Feuererscheinung zu Metall. Kastner. Beim Schmelzen mit Mg heftige Detonation, Warren (*Chem. N.* **60**, 187; *J. B.* **1889**, 2309); Reduktion zu Mo_2O_3, durch Zn zu Mo_2O_5. Ehrenfeld (*J. Am. Chem. Soc.* **17**, 381; *J. B.* **1895**, 856). Wird in schwefelsaurer und chlorwasserstoffsaurer Lsg. durch Mg oder Zn zu Mo_2O_3 reduziert; ebenso wirkt Zn mit Ni, Ag, Cd oder Pt überzogen; mit Pt überzogenes Zn wirkt langsamer als Zn allein, mit Cd überzogenes Zn wirkt am schnellsten. Chapman u. Law (*The Analyst* **32**, 250; *C.-B.* **1907** II, 740). MoO_3 wird mit Zn im Reduktor (von Barba) zu $Mo_{24}O_{37}$ reduziert. Blair u. Whitfield (*J. Am. Chem. Soc.* **17**, 747; *J. B.* **1895**, 2780). Molybdänsäure wird im Jones'schen Zinkreduktor vollständig zu Mo_2O_3 reduziert. Randall (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **24**, 313; *C.-B.* **1907** II, 1593). Wird durch Digestion mit W. und Mo zu blauem Oxyd reduziert. Uhrlaub. Die Reduktionswirkung des Mo auf Lsgg. von MoO_3 oder Molybdaten hängt wesentlich von der Acidität der Lsg. ab. Bei neutraler oder nur schwach saurer Lsg. geht die Reduktion nur bis zum Molybdänmolybdat oder blauen Oxyd. Sind jedoch wenigstens 200 g HCl-Gas oder 560 g H_2SO_4 in 1 l Fl., so wird bekanntlich das zuerst gebildete Molybdänmolybdat wenigstens teilweise zers. in das Chlorid oder Sulfat eines niederen Molybdänoxyds und Molybdänsäure; letztere bleibt gelöst und wird durch Mo unter Braunfärbung der Fl. ebenfalls zum niederen Oxyd reduziert. Das hier entstehende niedere Oxyd ist nicht, wie Berzelius und Rammelsberg angeben, MoO_2, sondern Mo_2O_5. Guichard (*Compt. rend.* **143**, 744; *C.-B.* **1907** I, 223). Molybdänoxyde

werden leicht durch das metallische oder graphitische Si reduziert. Warren (*Chem. N.* **64**, 75; *J. B.* **1891**, 466).

5. *Gegen Stickstoffverbindungen.* — Wird durch Erhitzen in trocknem NH_3 je nach der Temp. in verschiedene N, H und O enthaltende Gemenge zersetzt. Uhrlaub. S. Mo und N. Hydrazinhydrat reduziert unter sehr heftiger Einw. zu MoO_2. Schrader (*Dissert. Kiel*, **1893**; *Chem. Ztg.* **17**, Rep. 234; *J. B.* **1893**, 332); Curtius u. Schrader (*J. prakt. Chem.* [2] **50**, 311; *J. B.* **1893**, 332; **1894**, 431). NO greift nicht, Ehrenfeld, bei 500° nicht an, Sabatier u. Senderens (*Ann. Chim. Phys.* [7] **7**, 348; *J. B.* **1896**, 411); zers., bei Ggw. von W., unter B. salpetriger Säure zu blauem Oxyd. Kastner.

6. *Gegen Schwefelverbindungen.* — Wird durch wenig H_2S bei Ggw. von W. oder beim Erwärmen, unter Abscheidung von S durch SO_2 unter B. von H_2SO_4 zu blauem Oxyd. Kastner. Durch überschüssigen H_2S, bei Ggw. von W. oder beim Erhitzen zu Molybdänsulfid. Uhrlaub. — Wirkt schon in äußerst geringen Konzz. auf die Rk. zwischen H_2O_2 und $Na_2S_2O_3$ tiefgreifend verändernd. Abel (*Monatsh.* **28**, (1907) 1239; *C.-B.* **1908** I, 595).

7. *Gegen Halogene und deren Verbindungen.* — Es tritt Zers. ein: Durch trocknes Cl beim Erhitzen zu Molybdänoxychlorid, jedoch schwieriger als MoO_2, H. Rose; durch gasförmige HCl bei 150° bis 200° in weißes Molybdänhydroxychlorid, Debray; durch kochende HCl unter Entw. von Cl zu blauem Oxyd; durch wss. HJ unter Abscheidung von J und B. einer erst grünen, dann blauen Lsg. Kastner. — Färbt sich mit PCl_3 unter Wärmeentwicklung blau, beim Erhitzen in zugeschmolzenem Rohr auf 160° braun und zers. sich nach der Gleichung: $MoO_3 + PCl_3 = MoO_2 + POCl_3$ und: $3MoO_3 + 2POCl_3 = 3MoO_2Cl_2 + P_2O_5$. Michaelis (*Jenaische Z.* **7**, 110; *J. B.* **1871**, 249). PCl_5 färbt MoO_3 blau und violett und bildet unter Freiwerden von Wärme, weißen und roten Dämpfen ein rotes Öl, bei dessen Destillation $POCl_3$, gelbweißes Molybdänoxychlorid und später „rotes wolliges Molybdändichlorid" auftreten. Schiff (*Ann.* **102**, 116; *J. B.* **1857**, 106). Es entweichen weiße und dann braune Dämpfe, während schwarzes nadeliges $MoCl_5$ zurückbleibt. Ehrenfeld. MoO_3 in CCl_4-Dampf zur Dunkelrotglut erhitzt, gibt Molybdänoxychlorid; außerdem Molybdänchlorid, das in CCl_4 und CS_2 l. ist. Diese dunkelblutrote Lsg. wird an feuchter Luft augenblicklich blau. Statt CCl_4 kann eine Mischung von Cl und CO angewandt werden. Quantin (*Compt. rend.* **106**, (1888) 1075). — $SiCl_4$ gibt freies Cl, SiO_2, $MoCl_5$, $MoOCl_4$, MoO_2Cl_2, Rauter (*Ann.* **270**, 236; *J. B.* **1892**, 647); greift nicht an. Ehrenfeld. — MoO_3 vermag KJ durchgreifend zu zerlegen. Schulze (*J. prakt. Chem.* [2] **21**, (1880) 434). Bei Ggw. von O zersetzt MoO_3 das KJ leicht, zerlegt fast sämtliche Chloride unter B. von MoO_2Cl_2, die Fluoride unter B. von Oxyfluoriden. Bei Luftabschluß zerlegt MoO_3 die Alkalichloride unter B. von MoO_2Cl_2, die Bromide unter B. von MoO_2Br_2. S. ferner bei Mo_4O_{11} und MoO_2Fl_2. Schulze (*J. prakt. Chem.* [2] **21**, 407; *J. B.* **1880**, 232). Vgl. auch Schönbein (*J. B.* **1849**, 252). $SnCl_2$ reduziert unter B. von Zinnoxyd zu blauem Oxyd. Uhrlaub. Molybdänsäure in HCl wird durch $SnCl_2$ zu $MoCl_5$ reduziert, $MoCl_5$ kann man maßanalytisch mittels $K_2Cr_2O_7$-Lsg. bestimmen, indem man einen Überschuß der letzteren mit $FeCl_2$ zurücktitriert, hierauf läßt sich eine Methode zur volumetrischen Best. von P in Eisen und Stahl gründen. Campbell (*J. anal. Chem.* **1**, 370; *Z. anal. Chem.* **28**, (1889) 703; *J. B.* **1889**, 2353). — Dampfförmiges $FeCl_3$ wird von glühendem MoO_3 unter B. von Molybdänoxychlorid und von Fe_2O_3 leicht absorbiert. Geuther (*Ann.* **106**, 239; *J. B.* **1858**, 165). Trägt man in geschmolzenes $KClO_3$ eine kleine Menge MoO_2 oder MoO_3 ein, so wird sofort mehr O mit sehr viel

Cl entwickelt. Hodgkinson u. Lowndes (*Chem. N.* **58**, 309; *J. B.* **1888**, 465).

8. *Gegen Phosphor- und Arsenverbindungen.* — Die freie Molybdänsäure wird durch PH_3, langsam schon in der Kälte, schneller in der Wärme, zu den intensivblauen niederen Oxyden reduziert. Kulisch (*Ann.* **231**, 327; *Dissert. Berlin* **1885**; *C.-B.* **1885**, 805; *J. B.* **1885**, 431). Phosphin reduziert zu purpurnem Mo_2O_5. Ehrenfeld. — Phosphorsalz bildet mit MoO_3 auf Pt in der äußeren Lötrohrflamme ein klares, in der Hitze grünes, in der Kälte farbloses Glas. Dieses läßt sich bei längerem Behandeln in der äußern Flamme auch in der Hitze farblos erhalten. Dagegen wird es in der innern Flamme oder auf Kohle in der Hitze schwarz oder dunkelblau und undurchsichtig, in der Kälte schön grün und durchsichtig. Berzelius. — S. auch bei 9). AsH_3 wirkt ähnlich wie Phosphin. Ehrenfeld.

9. *Gegen Kohle und Kohlenstoffverbindungen.* — Durch Glühen mit Kohle findet Zers. zu Metall statt. Kastner. — In der innern Flamme wird MoO_3 blau, dann braun; auf der Kohle schmilzt es, zieht sich in dieselbe, und wird bei starkem Feuer zu feinverteiltem Metall (Carbid, Debray) reduziert, das sich durch Schlämmen erhalten läßt. Berzelius. — CaC_2 reduziert die Oxyde von Molybdän unter B. von Ca-Legierungen. [Vgl. dagegen Moissan (*Compt. rend.* **125**, 839).] Warren (*Chem. N.* **75**, 2; *J. B.* **1897**, 763). — CO gibt in der Glühhitze zuerst violett gefärbte Körper; im ersten Stadium wahrscheinlich Mo_5O_{12}, dann MoO_2; bei längerer Einw. Metall. Muthmann (*Ann.* **238**, (1887) 108). — Äthylen reduziert zu kristallisiertem bronzenem Mo_2O_5, mit Acetylen entsteht daneben ein Molybdäncarbid von der angenäherten Formel Mo_2C. Mit Methan entsteht MoO_2 und Mo. Äthan ist ohne Einw. Ehrenfeld. — Gibt mit Na_2CO_3 vor dem Lötrohr auf Pt unter Aufbrausen ein in der Hitze klares, in der Kälte milchweißes Glas, das in der innern Flamme braun wird, in der Hitze durchsichtig, in der Kälte trübe, und aus dem in der innern Flamme bei größerem Gehalt an MoO_3 braunes Oxyd und Mo reduziert wird. Auf der Kohle ziehen sich die ersten Anteile in dieselbe und werden zu Mo reduziert; legt man hierauf frisches MoO_3 mit wenig Na_2CO_3 auf und gibt starkes Reduktionsfeuer, so erhält man ein aus Mo und Natriummolybdat bestehendes Korn, durch W. zu scheiden. Berzelius. — Die Farbenreaktion mit Rhodanverbindungen beruht, entgegen früheren Annahmen, auf B. eines Salzes des fünfwertigen Mo. Die Anwendung eines besonderen Reduktionsmittels ist nicht notwendig; HSCN wirkt an und für sich reduzierend auf sechswertiges Molybdän. Rosenheim u. Koss (*Z. anorg. Chem.* **49**, (1906) 148). — Molybdänoxyd gibt beim Schmelzen mit KSCN stahlfarbenes MoS_2 (künstlicher Molybdänit), Kaliumsulfomolybdat, KCNS und viel KCN. Milbauer (*Z. anorg. Chem.* **42**, (1904) 433; *C.-B.* **1905** I, 358). S. a. bei 7).

10. *Verschiedenes.* — Borax löst in der äußern Lötrohrflamme auf Platin das MoO_3 zu einem wasserhellen Glase. Dieses wird auf der Kohle in der innern Flamme schmutzigbraun und scheidet bei größerem Gehalt an MoO_3 unter Trübung viele braune Flocken von MoO_2 ab. Berzelius. — Mit K_2CrO_4 (wss. Lsg.) tritt Rk., jedoch nicht quantitativ, ein nach: $2K_2CrO_4 + MoO_3 = K_2Cr_2O_7 + K_2MoO_4$; mit $K_2Cr_2O_7$ (äquivalenter Menge) geschmolzen entsteht $K_2O,Cr_2O_3,3MoO_3$ (s. dieses). Bradburg (*Z. anorg. Chem.* **7**, (1894) 43). Molybdänsäure ist ein Lösungsmittel für Berlinerblau. Guignac (*Compt. rend.* **108**, 178; *J. B.* **1889**, 622). Starke galvanische Ströme reduzieren zu Metall. Kastner. — Über die elektrolytische Reduktion in saurer Lsg. s. a. Chilesotti (*Z. Elektrochem.* **12**, 146, 173, 197; *C.-B.* **1906** I, 1084, 1145, 1225). Aus der Lsg. in NH_3 wird durch Elektrolyse Mo völlig als Oxydul oder Oxyd ausgeschieden. Schucht (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **39**, (1880) 121). Mo-Oxyde als Katalyt im Thoroxydskelett des Gasglühlichtes vgl. Killing (*J. Gasbel.* **39**, 697; *C.-B.* **1897** I, 214; *J. B.* **1897**, 687). — Über Anlagerung von MoO_3 an Anionen unter B. stärkerer Anionen s. Abegg u. Bodländer (*Z. anorg. Chem.* **20**, 453; *C.-B.* **1899** II, 84).

			Berzelius	Dumas	Debray	Bucholz
Mo	96	66.67	66.62	66.63	66.65	67 bis 68
3O	48	33.33				
MoO_3	144	100.00				

b) *Wasserhaltig.* — MoO_3 löst sich nach Bucholz in 500 T. k. W., in weit weniger h.; nach Hatchett in 960 T. h. W. Die Lsg. wird durch $K_4Fe(CN)_6$ nur bei Zusatz einer stärkeren Säure rot gefällt.

α) *Lösliche Molybdänsäure* [mit Graham's Säure c) identisch?]. — Man löst ein säurereiches Alkalimolybdat, z. B. das gewöhnliche Ammoniumsalz, in W., fällt in der Hitze durch $BaCl_2$, wäscht das Gemenge von Baryumsalzen durch Dekantieren mit h. W., trocknet es auf dem Wasserbade, rührt es mit W. zu einem dünnen Brei an, versetzt mit der zur Fällung des Ba genau erforderlichen Menge H_2SO_4, läßt absitzen und filtriert. Das Filtrat, das weder durch $BaCl_2$ und HCl noch durch H_2SO_4 getrübt werden darf, ist völlig farblos, schmeckt stark sauer und metallisch, färbt sich beim Konzentrieren zuerst schwach gelbgrün, dann hell grünblau und hinterläßt neben H_2SO_4 α) als rissige durchsichtige amorphe durch geringe Reduktion immer blau gefärbte Masse. Frisch dargestellt, zll. in k. W., nach längerem Aufbewahren fast unl., ll. jedoch bei gelindem Erwärmen. Filtrierpapier in die konz. Lsg. getaucht, färbt sich im Sonnenlichte bald ziemlich intensiv blau. — Die Lsg. scheidet beim Einengen auf dem Wasserbade allmählich mehr vom Hydrat β) ab. α) enthält neben H_2SO_4 vollständig getrocknet, was mehrere Monate dauert, 6.62% H_2O (ber. für 7 MoO_3,4H_2O 6.67), bei 100° getrocknet 6.23, bei 120° 3.16 (ber. für 4MoO_3,H_2O 3.03), bei 140° bis 150° getrocknet 2.25, bei 160° bis 170° 1.62 (ber. für 8MoO_3, H_2O 1.55; für 7MoO_3,H_2O 1.74), bei 200° getrocknet 1.38% W.; bei 250° getrocknet ist sie wasserfrei. Ullik (*Ber. Wien. Akad.* [II] **55**, 767; **60**, 302; *J. B.* **1867**, 226; **1870**, 367).

β) *Pulvriges Molybdäntrioxydhydrat.* — 1. Durch Abdampfen von α) auf dem Wasserbade, Waschen des ausgeschiedenen weißen Pulvers mit W., bis dieses milchig durchläuft, und Trocknen bei 100°. — 2. Man kocht $MgO,MoO_3,7H_2O$, mit viel überschüssiger konz. HNO_3 wäscht das abgeschiedene Pulver mit HNO_3-haltigem W., zuletzt mit reinem und trocknet neben H_2SO_4 oder bei 100°. — 3. Man kocht α) mit H_2SO_4, wäscht den weißen Nd. mit HNO_3-haltigem W., trocknet an der Luft, dann neben CaO, zuletzt bei 100°. Enthält nach (1) 2.78, nach (2) 2.59 nach (3) 2.42% H_2O (ber. für 5MoO_3,H_2O 2.44; für 9MoO_3,2H_2O 2.70). Ullik.

γ) *Kristallinisches weißes Molybdäntrioxydhydrat.* — γ[1]) Man läßt eine Lsg. von Molybdänsäure in HNO_3 freiwillig verdunsten, wäscht das sich dabei ausscheidende weiße Pulver mit W. und trocknet. — Zerteilt sich in W. zu feinen seidenglänzenden Kristallschuppen. Verliert beim Glühen nur einige % nicht saures H_2O. Berzelius.

γ[2]) MoO_3,H_2O. — 1. Die durch Vermischen von $MgO,MoO_3,7H_2O$ mit etwa 2 Mol. HNO_3 erhaltene Fl. setzte nach dem Abfiltrieren des sich ausscheidenden weißen Pulvers bei langem Stehen einmal Kristalldrusen von feinen schiefen Prismen ab, die nur eine Spur Mg und nach dem Trocknen neben H_2SO_4 11.76% Wasser (ber. 11.11) enthielten. Ullik. — 2. In Flaschen, die Ammoniummolybdat in HNO_3-Lsg. enthielten, mehrmals als weiße Kristalle beobachtet. Vivier (*Compt. rend.* **106**, (1888) 601). — 3. MoO_3,2H_2O wird einige Tage lang mit einer Mischung von Molybdänreagens und W. zu gleichen T. auf 50° bis 60° erwärmt. Vivier. — 4. Bildet sich stets, wenn suspendiertes MoO_3,2H_2O bei 70° digeriert wird. Rosenheim und Bertheim (*Z. anorg. Chem.* **34**, 427; *C.-B.* **1903** I, 952). — 5. Durch Erwärmen der Lsg. von MoO_3,2H_2O auf α) 40° bis 50°; α-*Molybdänsäuremonohydrat*; β) auf 60° bis 70°; β-*Molybdänsäuremonohydrat*, (identisch mit dem nach (4) erhaltenen Hydrat). Rosenheim u. Davidsohn (*Z. anorg. Chem.* **37**, (1903) 314). — U. Mk. sehr kleine, auf das polarisierte Licht wirkende und scheinbar hexagonale Kristalle. Vivier.

Nach (4) ganz feine weiße Nadeln, wl. in k. W., stärker l. in heißem. Rosenheim u. Bertheim. Nach (5.α) in seiner Löslichkeit und den Eigenschaften seiner Lsgg. von $MoO_3.2H_2O$ durchaus verschieden, von geringer Molekulargröße; entspricht wahrscheinlich der Formel H_2MoO_4. Nach (4) oder (5.β) in Kristallform und Bindungsfestigkeit des H_2O von dem α-Monohydrat verschieden. Rosenheim u. Davidsohn. S. auch bei δ).

	Berechnet von Vivier	Ullik		Vivier (2)	(3)
MoO_3	88.89			88.87	88.61
H_2O	11.11	11.76	11.19	11.13	11.39
$MoO_3.H_2O$	100.00			100.00	100.00

	Rosenheim u. Bertheim (4)		Rosenheim u. Davidsohn (5α)		
MoO_3	88.53	88.67			
H_2O	10.95	10.78	11.31	11.44	11.02
$MoO_3.H_2O$	99.48	99.45			

δ) *Kristallinisches gelbes Molybdäntrioxydhydrat.* $MoO_3.2H_2O$. Nach Rosenheim und Davidsohn ein Polymeres dieser Formel. — Scheidet sich, jedoch nicht immer, aus Lsgg. ab, die 150 g krist. Ammoniummolybdat auf 1 l. W. und 1 l HNO_3 D. 1.16 enthalten, und zwar fällt bei längerem Stehen allmählich fast alle Molybdänsäure in dieser Form nieder. Ein Zusatz dieses Nd. zu einer frischen Lsg. des Ammoniummolybdats in HNO_3 beschleunigt die Ausscheidung. Man befreit von HNO_3 durch Zerreiben und Waschen mit k. Wasser. Millingk (*Privatmitteilung*). — 2. Aus Molybdaten von verschiedener Zus. und Herkunft mit HNO_3. Parmentier (*Compt. rend.* **95**, 839; *C.-B.* **1882**, 774). — 3. Ammoniumparamolybdat-Lsg. (1 l mit 150 g käuflichem Salz) wird bei Zimmertemp. in HNO_3 (300 ccm konz. HNO_3, 1.42, auf 1 l verd.) unter starkem Umrühren eingetragen (nicht umgekehrt!). In der klaren Lsg. werden 200 g festes NH_4NO_3 gelöst und einige Körnchen $MoO_3.2H_2O$ eingeimpft; 8 bis 10 Tage bei Zimmertemp. stehen lassen; Auswaschen durch mehrtägiges Dekantieren mit Eiswasser. Rosenheim (*Z. anorg. Chem.* **50**, (1906) 320). — 4. Ist der gelbe kristallinische Nd. in Lsgg. von Ammoniummolybdat. Graham (*J. Franklin Instit.* **163**, 69; *C.-B.* **1907** I, 795; Blair u. Whitfield (*J. Am. Chem. Soc.* **17**, 747; *J. B.* **1895**, 2780). — Gelbe kristallinische Krusten. Millingk. Gute trikline Kristalle. Parmentier. Monoklin. Graham. Schöne durchsichtige kanariengelbe Prismen. Rosenheim u. Bertheim. Monoklin prismatisch; durchsichtig, mit spiegelnden Flächen. $a : b : c = 1.0950 : 1 : 1.0664$. $\beta = 90°41'$. Würfelähnliche Kombination von a{100}, b{010}, c{001}; an den Kanten und Ecken: {102}, {10$\bar{2}$}, {11$\bar{1}$}, {012}, {110} und andere {hkl}. (001) : (100) = *89°19'; (102) : (001) = 25°50'; ($\bar{1}$02) : (001) = 26°5½'; (012) : (010) = *61°56'; (210) : (010) = *61°18'; (110) : (010) = 42°24'. Vgl. a. Groth (*Chem. Kryst.* **1**, (1906) 124). D.^{15} 3.124. De Schulten (*Bull. soc. franç. minér.* **26**, 6; *C.-B.* **1903** II, 789). Verliert in der (trocknen, Parmentier) Luftleere über H_2SO_4 nach etwa 2 Wochen 1 Mol. H_2O und nimmt dabei eine tiefere eigelbe Farbe an. Beim Liegen an der Luft nimmt es das W. nicht wieder auf. Rosenheim u. Bertheim. Effloresziert; verliert bei 200° das W. völlig und hinterläßt eine bläulichweiße vollständig sublimierbare Substanz. Parmentier. Bei 18° lösen sich 1.066 g MoO_3, bei 70° 20.550 g MoO_3 in 1000 g W. Die Löslichkeitskurve zeigt bei 70° einen ausgeprägten Knick und deutet die Umwandlung in $MoO_3.H_2O$ an. Rosenheim u. Bertheim. L. in W. und Säuren; die wss. Lsg. rötet Lackmus, bräunt aber Curcuma. Millingk. Die Lsgg. verhalten sich wie Lsgg. eines starken Elektrolyten (Leitfähigkeit, Affinitätskonstante C = 5.20) und ent-

halten eine Säure der Zus. $H_{2x}[(MoO_3)_4]_yO_x$ wahrscheinlich $H_2Mo_8O_{25}$. Rosenheim u. Davidsohn.

Molekulare Leitfähigkeit ($t = 25^0$):

v	16	32	64	128	256	512	1024
μ	95.8	129.5	147.5	155.6	160.6	163.6	169.0
100 k	0.401	0.406	0.281	0.160	0.087	0.046	0.026

(100 k = Ostwald'sche Konstante für die Stärke der Säure.)

Swl. in W. und Säuren bei verschiedenen Tempp. L. in Alkali und Alkalikarbonaten ohne Rückstand; diese Lsgg. hinterlassen beim Verdampfen gewöhnliche Molybdate. Die Lsg. in NH_3 bleibt auf Zusatz einer ammoniakalischen Mg-Salz-Lsg. klar und gibt auch mit HNO_3 erst nach sehr langer Zeit einen Nd. Parmentier. — Konz. HNO_3 zersetzt unter Abscheidung von MoO_3. Millingk.

		Berechnet von Parmentier	Millingk (Mittel)	Parmentier		Graham
MoO_3	80	80.04	79.91	80.05	80.06	79.93
H_2O	20	19.96		19.95	19.94	20.05
$MoO_3,2H_2O$	100	100.00		100.00	100.00	99.98

c) *Kolloidale Molybdänsäure.* — Durch Eindunsten einer Lsg. von $MoO_2.2H_2O$ bei 20^0 oder besser durch Erwärmen einer Lsg. von Na_2MoO_4 + HCl auf 45^0. Rosenheim u. Davidsohn. Bei mehrtägiger Dialyse einer HCl-sauren Lsg. des krist. Natriummolybdats bleibt eine stark saure gelbe Fl. von adstringierendem Geschmack, die beim Verdunsten ein l., an feuchter Luft zerfließliches Gummi hinterläßt, das in der Wärme erst bei Rotglut sein W. verliert. Liefert durch Digestion mit NaOH kristallisierbare Molybdate [der gewöhnlichen Säure?]. Graham (*Compt. rend.* **59**, 174; *J. B.* **1864**, 179). Die so dargestellten Lsgg. enthalten wahrscheinlich keine kolloidale Säure, da sie mit Elektrolyten behandelt keine Fällung ergeben. Rosenheim u. Davidsohn. — Das erhaltene Hydrosol ist ll.; aus den Lsgg. wird durch Elektrolyte die Molybdänsäure gefällt. Rosenheim u. Davidsohn. — Hygroskopische Blättchen, die, mehrere Wochen über H_2SO_4 getrocknet, noch 6.99% H_2O enthielten. Scheinbar von nicht konstanter Zus., nähert sich in ihren Eigenschaften den mehr typischen Kolloiden, da sie ihr Wasser ganz allmählich verliert und mit dem Grad der Trockenheit ihre Löslichkeit ändert. Die getrocknete Säure löst sich nur schwierig in W.; aus der Gefrierpunktslage ihrer Lsgg. berechnet sich im Mittel als Mol.-Gew. 620, während $(MoO_3)_4$ 576 verlangt. Kolloidale Molybdänsäure ist sonach Tetramolybdänsäure (vgl. auch Ullik, Darst. aus Tetramolybdat). Sabanejeff (*J. Chem. Soc.* **58**, 1215; *J. B.* **1890**, 170; *J. russ. phys. Ges.* **21** I, 515; **22** I, 102; *C.-B.* **1891** I, 10; *J. B.* **1891**, 122). — Gehört zur dritten Gruppe der Einteilung kolloidaler Lsgg.: kolloidale Lsgg., deren Partikeln zu klein sind, um auf einem der gewöhnlichen physikalischen Wege nachgewiesen werden zu können. Picton u. Linder (*Chem. Soc.* **61**, 148; *J. B.* **1892**, 219). — Über semikolloidale Lsgg. von Dextrin und Molybdänsäure s. Bruni u. Pappadà (*Atti dei Linc.* [5] **9** I, 354; *C.-B.* **1900** II, 236). — S. auch b, β).

d) *Verbindungen.* α) *Verbindungen mit Basen. Molybdate.* — Auch geschmolzenes MoO_3 löst sich leicht in Alkalihydroxyden und -karbonaten. — Die Molybdate zeigen wie die Wolframate häufig eine sehr verwickelte Zusammensetzung. Gewöhnlichere Verhältnisse zwischen Sauerstoff der Base und der Säure sind 1 : 3, 1 : 7 (wofür möglicherweise wie bei Wolframsäure 1 : 7.2 = 5 : 36 zu setzen ist, S. M. Jörgensen), 1 : 9 (*Trimolybdate*), 1 : 12 (*Tetramolybdate*) und 1 : 24 (*Oktomolybdate*); außerdem kommen vereinzelt andere Verhältnisse vor. — Die *Trimolybdate* bilden sich beim Kochen von 1 Mol. des Alkalikarbonats mit wenigstens 4 Mol. Molybdänsäure, Abfiltrieren der ungelösten Säure und freiwilligem Verdunsten des Filtrats, durch Zers.

des im Filtrat befindlichen Tetramolybdats. Auch bei Zusatz von nicht zu viel Säure zu einem gelösten molybdänsäureärmeren Salze fällt häufig ein Trimolybdat nieder. Die Salze dieser Reihe bilden aus feinen, in M. seidenglänzenden Nadeln bestehende Warzen, oder sind, wo sie zugleich in einer anderen Modifikation auftreten, amorph gummiähnlich. Die kristallinischen Salze lösen sich sehr schwer in k., ungemein leicht in h. W., die amorphen leicht schon in k. W. — Die *Tetramolybdate* scheiden sich aus denselben Lsgg. ab, die unter gewöhnlichen Umständen bei freiwilligem Verdunsten die Trimolybdate liefern, jedoch nur bei freiwilligem Verdunsten kleiner Tropfen der konz. Lsg. Die *normalen* Salze bilden amorphe spröde durchsichtige Massen, in k. und h. W. ll.; nur ein kristallisiertes Natriumsalz ist bekannt. Die *sauren* Tetramolybdate entstehen meist durch Zers. der vorhergehenden Reihen mittels stärkerer Säuren. Sie sind alle kristallisierbar, anscheinend sogar in ein und derselben monoklinen oder triklinen Form. Alle lösen sich leicht in W., manche schon in kaltem. Ullik.

Die Molybdate sind meistens farblos. Sie schmecken, wenn sie in W. l., schwach metallisch. Sie sind feuerbeständig, wenn die Base nicht flüchtig ist. H. Rose. Über Leitungsvermögen und Molekulargrößen von Molybdaten siehe Walden (*Z. physik. Chem.* **1**, 529; *J. B.* **1887**, 314). Derselbe betont auch die Analogie zwischen den gleichartig zusammengesetzten Chromaten, Wolframaten und Molybdaten. Die beiden letzteren sind beständige, die Chromate dagegen unbeständige Salze. — Über Hydrolyse der Polymolybdate s. Sand (*Ber.* **39**, (1906) 2038). In den nicht zu verd. Lsgg. der Alkalimolybdate erzeugen HCl oder HNO_3 weiße käsige Ndd. (meistens von Alkalitrimolybdat, Ullik), in überschüssiger Säure und selbst in viel W. löslich. H_2SO_4, H. Rose, Oxal-, Wein- oder Essigsäure bringen selbst in konz. Alkalimolybdaten keinen Nd. hervor. Berzelius. Molybdate geben in andauernd aber nur schwach entwickeltem H eine hellbraune Farbe mit einem Stich ins Rötliche und entfärben sich allmählich unter B. eines graubraunen Nd. Reichard (*Chem. Ztg.* **27**, 1; *C.-B.* **1903** I, 362). — Wird eine angesäuerte Lsg. eines Molybdats mit N_2H_6O versetzt, so färbt sie sich blau. Daneben erscheint in alkal. Lsg. das braune flockige Mo_2O_3. Curtius u. Schrader (*J. prakt. Chem.* **50**, 311; *J. B.* **1894**, 431). — Die mit stärkeren Säuren übersättigten Molybdate zeigen folgendes: Zn färbt durch Reduktion zuerst blau, dann grün, zuletzt schwarzbraun; so auch Sn. Berzelius. Im Zinkreduktor kann im allgemeinen Reduktion bis zu Mo_2O_3 nicht erreicht werden. Miller u. Frank (*J. Am. Chem. Soc.* **25**, 919; *C.-B.* **1903** II, 1213). Cu färbt die durch H_2SO_4 sauer gemachte Lsg. eines Alkalimolybdats schön blau, auch bei längerem Stehen; konz. Lsgg. werden erst blau, dann grün, schließlich braun; durch HCl sauer gemachte Lsgg. werden mit Cu braun, zuweilen erst nach einiger Zeit. H. Rose. Saure Lsg. von $FeSO_4$ färbt dauernd blau, Hirzel (*Z. Pharm.* **1853**, 26), im Überschuß färbt sie die Lsg. braun und scheidet auch einen braunen Nd. ab. SO_2 färbt besonders beim Erhitzen schön dunkel blaugrün oder bei konz. Lsgg. blau; die Lsg. entfärbt sich und trübt sich nicht beim Übersättigen mit KOH oder NH_3, auch nicht beim Erhitzen. — H_2S, im Überschuß, fällt braunes Molybdänsulfid; die überstehende Fl. ist grün. Sehr verd. Lsgg. werden durch H_2S nur grün gefärbt; beim Stehen oder Erhitzen scheidet sich ein Teil des Mo als Molybdänsulfid ab, jedoch fällt erst wiederholtes Erwärmen und neuer H_2S-Zusatz Mo völlig in dieser Form. Sehr wenig H_2S-Wasser färbt eine saure Molybdänsäurelösung blau. Bucholz. Berzelius. H. Rose. — Die Lsg. des Ammoniummolybdats in HCl oder besser HNO_3 färbt sich

bei Zusatz von auch nur sehr wenig H_3PO_4 gelb und setzt, besonders beim Erwärmen, einen gelben Nd. von Ammoniumphosphormolybdat ab. Die über dem Nd. stehende Fl. erscheint bei Abwesenheit anderer färbender Substanzen farblos. Der Nd. bleibt aus, wenn im Verhältnis zu MoO_3 zu viel P_2O_5 zugegen ist, auch Ggw. größerer Mengen HCl, Ggw. von Weinsäure und anderen organischen Substanzen verhindern seine Entstehung. In einer salpetersauren Lsg., welche Molybdänsäure und daneben H_3PO_4 enthält, sowie in der nach Sonnenschein (*J. prakt. Chem.* **56**, (1852) 302) bereiteten Lsg. der Phosphormolybdänsäure erzeugt die kleinste Menge Ammoniumsalz denselben Nd. Arsensäure färbt die k. Lsg. gelb und erzeugt erst beim Erwärmen oder Kochen einen gelben Nd., ohne daß die überstehende Fl. sich entfärbt. (*Fresenius' qualit. Anal.* 13. Aufl., Braunschweig **1869**, 216.) $K_2Fe(CN)_6$ erzeugt in sauren Molybdänsäure-Lsgg. einen dicken rotbraunen Nd. Vgl. unten. — Die Molybdate bilden beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 sogleich oder nach dem Erkalten eine blaue Masse. Smithson. Nach Gmelin gibt nur Ammoniummolybdat, nicht Kaliummolybdat, nach Schönn (*Z. anal. Chem.* **8**, (1869) 379) geben sowohl das NH_4- wie das Na-, Pb- und Ba-Salz diese Rk., nach Maschke (*das.* **12**, 383) erhält man dieselbe am besten durch Anhauchen der erkalteten Masse. Die farblose Lsg. der Molybdänsäure oder eines Molybdats in konz. H_2SO_4 wird bei Zusatz sehr wenig organischer Substanz, wie A., Zucker, Essigsäure, Weinsäure schön blau, beim Verdünnen mit viel W. verschwindet die Farbe. H. Rose (*Traité chim. analyt.*, Paris 1859, **1**, 348). Die Lsg. in verd. H_2SO_4 wird im Sonnenlicht grünlichblau ohne Gasentwicklung, im Dunkeln wieder farblos. Phipson (*Compt. rend.* **57**, 601; *J. B.* **1863**, 101). — KSCN färbt eine Lsg. in HCl nur gelb. Bei Zusatz von wenig Zn, etwas konz. Lsg. von KSCN, schließlich von HCl oder H_2SO_4 wird auch die sehr verd. (1 : 300000) Molybdänsäure-Lsg. vorübergehend karminrot. Durch Schütteln mit Ae. wird die rote Verb. der wss. Lsg. entzogen. Braun (*Z. anal. Chem.* **2**, 36; *J. B.* **1863**, 679). — Die sehr verd. schwach salpetersaure Molybdänsäure-Lsg. gibt mit Kaliumxanthogenat einen hellgelben bis fleischfarbenen Nd., der bald, besonders beim Schütteln, prächtig violett wird; bei sehr starker Verdünnung (1 : 500000) zeigt sich nur vorübergehend Rosafärbung. Siewert (*Z. ges. Naturw.* **23**, 5; *J. B.* **1864**, 707). — Molybdänsäure-Lsgg. werden durch saures H_2O_2 gelb. Werther (*J. prakt. Chem.* **83**, 195). Heftiges Schütteln entfärbt zuweilen bei überschüssigem H_2O_2 unter Gasentwicklung. Vorsichtig zugesetztes $SnCl_2$ oder Zinkstaub entfärbt. Schönn (*Z. anal. Chem.* **9**, (1870) 42, 330).

Die Verbb. der Molybdänsäure mit den fixen Alkalien hinterlassen, mit NH_4Cl geglüht, (N- und H-haltiges, Uhrlaub) MoO_2 und durch W. ausziehbares Chlorid. Berzelius. Wss. Lsgg. der Alkalimolybdate zeigen nach H. Rose folgendes: $BaCl_2$ erzeugt auch in sehr verd. Lsgg. einen weißen, in HCl oder HNO_3 l. Nd. $MgSO_4$ liefert erst nach Zusatz von NH_3 weiße, in NH_4Cl l. Fällung. $AgNO_3$ fällt weiß. Der Nd. löst sich leicht in HNO_3 und in NH_3. $HgNO_3$ erzeugt gelblichen, in HNO_3 ll., mit NH_3 sich schwärzenden Nd. $HgCl_2$ fällt erst nach längerer Zeit weiß. $Pb(NO_3)_2$ erzeugt einen starken weißen Nd., l. in HNO_3, unl. in NH_3. $K_4Fe(CN)_6$ fällt nicht, erst bei Zusatz von HCl entsteht ein dicker rotbrauner, durch NH_3 zu einer hellen Fl. l. Niederschlag. H. Rose. Auch Spuren von H_2SO_4, HNO_3, H_3PO_4, H_3AsO_4, SO_2 oder H_3PO_3 färben rötlichbraun, größere Mengen dieser Säuren trüben dunkelbraun, Borsäure und As_2O_3 bewirken keine Färbung. Hüber (*Z. anal. Chem.* **16**, (1877) 242). Die normalen Molybdate werden durch $K_4Fe(CN)_6$ nicht verändert, die Lsgg. der Trimolybdate färben sich hellrot, die der Tetramolybdate dunkelrot, die der Oktomolybdate werden rotbraun gefällt. Ullik. $K_3Fe(CN)_6$ verändert die Lsgg. der Alkalimolybdate nicht; auch nach Zusatz

von HCl entsteht erst nach längerer Zeit eine hellrotbraune Fällung, l. in NH_3. Galläpfeltinktur färbt tief blutrot ohne Nd., nach Zusatz von HCl entsteht in nicht zu verd. Lsgg. ein dicker blutroter Nd. $SnCl_2$ erzeugt grünblaue Fällung, in HCl mit grüner, bei sehr wenig $SnCl_2$ mit blauer Farbe löslich. H. Rose. Stark HCl-saure Lsg. von $SnCl_2$ färbt wss. Lsg. von Ammoniummolybdat braun. Nach Zusatz von KSCN und Ae. nimmt letzterer beim Schütteln Molybdänrhodanid mit orangeroter, an der Luft karminrot werdender Farbe auf. Braun (*Z. anal. Chem.* **6**, 86; *J. B.* **1867**, 852). — H_2S färbt die Lsgg. der Alkalimolybdate goldgelb, fällt aber erst nach Zusatz von Säure. S. oben. Ammoniumsulfid färbt nach einiger Zeit je nach der Konz. gold- bis braungelb. Verd. Säuren fällen hierauf braunes Molybdänsulfid, jedoch ist die Fällung schwierig vollständig. H. Rose. Trägt man in die Ammoniumsulfid-Lsg. Zn ein und setzt dann HCl bis zur Entw. von H hinzu, so wird Mo völlig gefällt. Tuttle (*Miscell. chem. researches, Göttingen* **1857**, 20; *J. B.* **1857**, 588). H. Rose. Bei kurzem Kochen mit nicht viel überschüssigem gelben Ammoniumsulfid wird eine ammoniakalische Molybdänsäure-Lsg. dunkelrot, bei 0.8 mg MoO_3 im l Lsg. noch rotgelb. Über die Lichtabsorption solcher, jedoch konz. Lsgg. s. das Original. Braun. — Über Flammenreaktionen der Molybdänverbindungen s. Bunsen (*Ann.* **138**, 257; *J. B.* **1866**, 781).

β) *Verbindungen mit Säuren.* — S. bei Wolfram, S. 735 unter β). — Geschmolzenes MoO_3 löst sich kaum in Säuren, außer in siedender Weinsteinlösung, nicht geschmolzene löst sich leicht in Säuren. Beim Schmelzen mit $KHSO_4$ bildet MoO_3 eine in W. leicht und vollständig l. Masse. (*Ältere Angabe.*)

Die Molybdänsäure hat die Neigung, mit anderen anorganischen wie organischen Säuren zu Molekularkomplexen zusammenzutreten. Teils sind diese Komplexe als wohl definierte kristallisierbare Verbb. isolierbar, so Phosphormolybdänsäure, Arsenmolybdänsäure, teils läßt sich ihr Vorhandensein in der Lsg. aus der Änderung gewisser Eigenschaften derselben erschließen. Hierhin gehören die großen Drehungssteigerungen optisch-aktiver Oxysäuren durch Molybdänsäureverbindungen, die zuerst von Gernez an Weinsäure und Apfelsäure studiert und später von anderen auch bei weiteren Oxysäuren aufgefunden wurden. Lediglich Oxysäuren besitzen die Fähigkeit, mit Molybdänsäure in verdünnteren Lsgg. in komplexe Verbindung einzutreten, als Grund für das Entstehen von Molekularkomplexen ist also das Vorhandensein der alkoh. Hydroxylgruppe in den betreffenden organischen Säuren anzusehen, durch die in irgendeiner Weise der Molybdänsäurerest mit dem Rest der Oxysäuren verkettet wird. Hingegen bildet z. B. Oxalsäure mit Molybdänsäure in verd. Lsg. keine Komplexe, und die von Péchard (*Compt. rend.* **108**, (1889) 1052) und von Rosenheim u. Bertheim (*Z. anorg. Chem.* **34**, (1903) 436) beschriebenen Oxalomolybdänsäuren sind Prodd. des Kristallisationsprozesses oder bestehen allenfalls nur in konzentrierterer Lsg. Rimbach u. Neizert (*Z. anorg. Chem.* **52**, (1907) 397). — Essigsäure und Borsäure sind fast ohne Einfluß auf die Leitfähigkeit von Molybdänsäure-Lsgg., Weinsäure und Apfelsäure vermehren sie in konz. Lsg., bei größerer Verdünnung geringere Wrkg., ähnlich verhält sich Mannit. Oxalsäure und Jodsäure, die isolierbare komplexe Säuren bilden, vermindern die Leitfähigkeit. Für H_3PO_4 scheint das Maximum der Leitfähigkeit mit der Phosphordekamolybdänsäure erreicht zu sein. Rosenheim u. Bertheim (*Z. anorg. Chem.* **34**, 427; *C.-B.* **1903** I, 952). — Über Komplexbildung in Molybdänsäure-Lsgg. s. Grossmann (*Z. anorg. Chem.* **54**, 40; *C.-B.* **1907** II, 675).

F. Permolybdänsäuren. — MoO_3 kann durch H_2O_2 in höheres Oxyd übergeführt werden, das mit Alkaliperoxyden kristallisierbare Verbb. gibt. Fairley (*J. Chem. Soc.* **1**, 127; *J. B.* **1877**, 298).

a) $HMoO_4,2H_2O$ *oder* $Mo_2O_7,5H_2O$. — 1. Baryumpermolybdat wird mit der äquivalenten Menge H_2SO_4 versetzt. Die Lsg. der Säure wird in trockner Luftleere verdampft. — 2. Molybdäntrioxydhydrat oder ein niederes Molybdänoxyd oder Mo wird in H_2O_2 gelöst. Eindampfen wie bei (1). — 3. Durch Versetzen einer wss. Lsg. von hydratischem MoO_2 oder einer wss. Lsg. von Mo_2O_5 (s. S. 892 und S. 894). — Kleine gelbe Kristalle. Verliert bei 100° 4 Mol. H_2O. Sll. in W. Die Lsg. kann ohne Veränderung zum Sieden erhitzt werden; starke Säuren sind ohne Einw., nur HCl zerstört unter Entw. von Chlor und B. von Molybdänsäure. $FeSO_4$ und $SnCl_2$ verwandeln in blaues Molybdänoxyd. Verbindet sich mit Basen zu einer Reihe von einbasischen Salzen. Péchard (*Ann. Chim. Phys.* [6] **28**, (1893) 537). — S. jedoch Muthmann u. Nagel (*Z. anorg. Chem.* **17**, (1898) 73; *Ber.* **31**, (1898) 1836).

				Péchard	
Mo_2O_6	288	73.09	73	72.98	73.2
O	16	4.07	4.11	4.09	4
$5H_2O$	90	22.84	22.88	23.01	
$Mo_2O_7,5H_2O$	394	100.00	99.99	100.08	

Über Mo_2O_7,H_2O s. Bruhat u. Dubois (*Compt. rend.* **140**, (1905) 506).

b) $H_2MoO_5,1^1/_2H_2O$. *Ozomolybdänsäure.* — 25%ig. H_2O_2 wird 12 Stunden unter öfterem Schütteln mit MoO_3 in Berührung gelassen, zuletzt wird kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Die tief gelbrot gefärbte Fl. wird von dem ebenfalls gelb erscheinenden Rückstand abfiltriert und in der Luftleere eingedunstet. Nach dreitägigem Stehen wird das Prod. mit in Eis gekühltem A. und Ae. gewaschen und auf Thon getrocknet. — Orangerot, amorph. Bei gewöhnlicher Temp. (auch in Luft, die mit Wasserdampf gesättigt ist) vollkommen beständig, verliert keinen O. Löst sich, einmal lufttrocken geworden, in W. nur sehr schwer. Wirkt auf HCl, HBr und HJ oxydierend unter Halogenabscheidung: bei gewöhnlicher Temp. langsam, schnell beim Erwärmen; die Erscheinung ist genau dieselbe wie bei Perschwefelsäure. Hypochlorite und Ag_2O werden unter Aufbrausen sofort reduziert; im letzteren Fall ist O etwas Ozon beigemengt. Muthmann u. Nagel (*Ber.* **31**, (1898) 1836).

		Muthmann u. Nagel
MoO_3	70.24	69.37
O	7.81	7.99
H_2O	21.95	
$H_2MoO_5,1^1/_2H_2O$	100.00	

c) $2MoO_3.H_2O.H_2O_2$. — Erhitzt man Molybdänsäure mit etwa 2%ig. H_2O_2 bis zum Kochen, so erhält man unter lebhafter Entw. von O eine hellgelbe Lsg., die beim Einengen auf dem Wasserbad und freiwilligem Verdunstenlassen zähdickflüssig und orangerot wird und schließlich zu einer ebenso gefärbten amorphen M. eintrocknet, die beim Zerkleinern im Mörser ein gelbes Pulver liefert. — Verwittert an der Luft; in geschlossenen Gefäßen gut aufbewahrbar. Zerfällt, gröblich zerkleinert und mit k. W. angefeuchtet, langsam unter knisterndem Geräusch. Wl. in k. W., leichter und vollständig l. in sd. W.; scheidet sich beim Erkalten, selbst in sehr konz. Zustand, nicht wieder aus. Die wss. Lsg. zeigt starksaure Rk., geht mit Säuren Verbb. ein, indem sie sich beinahe entfärbt, und entwickelt mit Alkalikarbonaten CO_2, indem sich farblose Salze bilden. L. in verd. Säuren, auch in H_3PO_4. (Gef. im Mittel 81.28% MoO_3, 5.94 H_2O, 12.77 H_2O_2.) Cammerer (*Chem. Ztg.* **15**, (1891) 957).

Über das elektrolytische Potential der Permolybdänsäure s. Mazzucchelli u. Barbero (*Atti dei Linc.* [5] **15** II, 109; *C.-B.* **1906** II, 1101).

Molybdän und Stickstoff.

A. Molybdännitride. a) *Von unbestimmter Zusammensetzung.* — Nach Wöhler (*Ann.* **108**, 258; *J. B.* **1858**. 158) entsteht bei Einw. einer Chlorverbindung des Mo auf NH_4Cl bei Glühhitze schwarzes halbmetallglänzendes A) oder B), das mit KOH geschmolzen, viel NH_3 bildet, an der Luft zu MoO_3 verbrennt.

b) Mo_5N_3 *und* Mo_5N_4. — Man erhitzt $MoCl_5$ in trocknem NH_3 bei einer allmählich zum Glühen steigenden Temp. So entsteht hauptsächlich Mo_5N_3, bei wahrscheinlich etwas höherer Temp. erhält man Mo_5N_4, bei Weißglut Mo. — Das Molybdännitrid ist grauschwarz, verhält sich sonst wie Verb. B). Uhrlaub (*Verbb. einiger Metalle mit Stickstoff*, Göttingen **1859**, 10).

			Uhrlaub (Mittel)				Uhrlaub (Mittel)
5Mo	480	91.95	92.03	5Mo	480	89.55	90.39
3N	42	8.05		4N	56	10.45	
Mo_5N_3	522	100.00		Mo_5N_4	536	100.00	

Uhrlaub gibt statt Mo_5N_3 die Formel Mo_3N_2 (ber. 91.14% Mo).

c) Mo_3N_2. — Durch Erhitzen von $MoCl_3$ im NH_3-Strom auf 760°. — Metallglänzendes Pulver. Rosenheim u. Braun (*Z. anorg. Chem.* **46**, (1905) 311).

		Rosenheim u. Braun		
Mo	91.1	90.6	90.5	91.2
N	8.9	8.9	9.2	
Mo_3N_2	100.0	99.5	99.7	

B. Molybdännitridamide. *Stickstoffwasserstoffmolybdän.* — Vgl. a. D, a). — a) $Mo_9N_{10}H_4$. — Wie b), nur steigert man zuletzt die Hitze zum Glühen des Rohrs. Uhrlaub. [Die Darst. scheint daher nicht von der von A) verschieden. S. M. Jörgensen.]

b) $Mo_5N_{10}H_4$. — Man leitet trocknes NH_3 in der Kälte über Molybdänchlorid, das durch Erhitzen von Mo in trocknem und luftfreiem Cl dargestellt ist. Dabei findet so starke Wärmeentwicklung statt, daß die M. stellenweise schmilzt und das sich bildende NH_4Cl sich zu verflüchtigen anfängt. Nach Beendigung der ersten Einw. wird schwach erwärmt, wobei die M. dickflüssig wird und NH_4Cl-Dampf entweicht. Bald erstarrt alles zu schwarzer blasiger Schlacke, stellenweise metallisch spiegelnd. An den kälteren Stellen des Rohrs setzen sich bräunliche Kristallsterne ab, die sich beim Erwärmen in NH_4Cl und jenen schwarzen Körper zerlegen. Nach dem Zerreiben wird die M. mit W. schnell ausgewaschen und neben H_2SO_4 in der Luftleere getrocknet. Bei acht Darstt. gelang es nur viermal, Prodd. zu erhalten, die an W. nur NH_4Cl abgaben, die übrigen enthielten noch unzersetztes Molybdänchlorid. — Das schwarze Prod. entwickelt, bei Luftzutritt schwach erhitzt, NH_3, bei stärkerer Hitze gerät es plötzlich auf kurze Zeit unter knisterndem Geräusche ins Glühen und erfordert dann zur weiteren Oxydation größere Hitze. NaCl entwickelt N, beim Schmelzen viel NH_3. Verbrennt lebhaft in O unter B. von W. Glühen in H liefert NH_3. Uhrlaub.

a)			Uhrlaub (Mittel)	b)			Uhrlaub (Mittel)
9Mo	864	85.71	86.40	5Mo	480	76.92	77.57
10N	140	13.89	14.25	10N	140	22.44	23.13
4H	4	0.40	0.35	4H	4	0.64	0.68
$Mo_9N_{10}H_4$	1008	100.00	101.00	$Mo_5N_{10}H_4$	624	100.00	101.38

Es ist fraglich, ob hier Verbb. oder Gemenge vorliegen. Den gefundenen Werten für b) entspricht fast ebensogut die einfache Formel MoN_2H. S. M. Jörgensen.

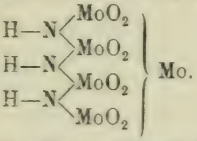
Leitet man über sublimiertes MoO_3 bei schwachem Erwärmen trocknes NH_3, so entstehen unter B. von H_2O blauschwarze Pseudomorphosen, die, nachdem sie neben H_2SO_4 in der Luftleere getrocknet sind, mit schmelzendem KOH oder bei schwachem Erhitzen an der Luft NH_3, mit NaCl N entwickeln, in O lebhaft zu MoO_3 und etwas W. verbrennen, in H erhitzt reichlich W. liefern. Kalte HNO_3 wirkt nicht ein, beim Erwärmen oxydiert sie lebhaft. Wss. NH_3 zieht etwas Molybdänsäure aus. Sie enthalten 69.16% Mo, 27.67 O, 3.42 N, 0.53 H. Bei einer Hitze, bei der die Glasröhre sich schwach zu röten beginnt, erhält man ähnliche, nur etwas dunklere Pseudomorphosen mit 73.25% Mo, 22.70 O, 4.39 N, 0.56 H. Bei etwas höherer Temp. gebildet enthalten sie 74.64% Mo, 20.30 O, 5.58 N, 0.54 H, bei noch höherer 79.60% Mo, 15.30 O, 6.38 N, 0.19 H, bei schwachem Glühen sind sie grau und enthalten 86.46% Mo, 6.40 O, 8.37 N, aber keinen H, bei Rotglut ent-

fanden sie 88.69% Mo, 4.41 O, 8.17 N, bei Weißglut entsteht Metall. Uhrlaub. Für diese offenbaren Gemenge Formeln zu berechnen, erscheint unnütz. S. M. Jörgensen.

C. Molybdän, Stickstoff und Sauerstoff. a) *Molybdäninitrat.* — Mo_2O_3 bildet mit verd. HNO_3 eine dunkle Lsg., die bald purpurfarbig wird. — Bei Überschuß des Hydrats entsteht ein *basisches Salz*. In beiden Verbb. verwandelt sich Mo_2O_3 bald in MoO_3, womit Entfärbung verknüpft ist. Berzelius.

b) *Molybdändioxydnitrat.* — Man digeriert verd. HNO_3 mit dem Dioxydhydrat oder mit überschüssigem Mo. Die rothraune Auflösung läßt sich nur bis zu einem gewissen Punkt abdampfen: bei weiterer Konz. bläut sie sich und hinterläßt dann unter Entfärbung und Entw. von NO Molybdänsäure. Berzelius.

D. Molybdän, Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff. a) *Verbindungen mit 1, 2 und 4 Mol. H_2O auf 1 At. N.* α) $Mo_3O_8N_3H_3$. — Man setzt kristallinisches Molybdänylchlorid (dargestellt durch Einw. von trocknem Cl auf MoO_2 bei sehr gelinder Wärme) einem Strom von gut getrocknetem NH_3 aus, treibt später durch Steigerung der Temp. etwa festgehaltenes NH_4Cl aus, läßt schließlich im NH_3 erkalten und befreit über H_2SO_4 von etwa absorbiertem Gas. — Im allgemeinen von metallischem Aussehen und schwarzer Farbe. Luftbeständig. Beim Erwärmen in O langsam oxydiert. Beim Erhitzen in N wird H_2O abgegeben, die Verb. nimmt eine rötliche Farbe an. HCl greift nicht an, HNO_3, D. 1.42, verbrennt energisch. Verd. Alkalien greifen nur sehr langsam an, beim Schmelzen mit KOH wird NH_3 abgegeben. Beim Eintragen in wss. $AgNO_3$ bedeckt sich die Verb. allmählich mit Kristallen von Ag (eine Eigentümlichkeit des metallischen Mo, s. die Strukturformel!). Konstitution:



— Gef. im Mittel 73.60% Mo, 6.00 N, 0.43 H. Smith u. Lexher (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 374).

β) $Mo_7O_{14}N_5H_{10}$. — Man erhitzt Molybdänylchlorid allmählich in einer Atmosphäre von NH_3, bis das böhmische Glasrohr hellrot wird und setzt die Einw. des Gases eine Stunde lang fort. — Amorphe metallische schwarze M. Verd. Alkalien wirken nicht, schm. KOH macht NH_3 frei. Kalte HNO_3 verwandelt unter Funkensprühen in Molybdänsäure. Fällt Ag aus einer Lsg. von $AgNO_3$. S. bei α). — Gef. 67.87% Mo, 7.00 N, 1.19 H. Smith u. Lexher.

γ) MoO_4NH_4. — Man läßt 25%iges wss. NH_3 auf unl. $MoCl_3$ einwirken (bedeutende Rk.-Wärme) und filtriert die tief schwarz gewordene M. Wird olivengrün und dann braun. Rosenheim u. Braun (*Z. anorg. Chem.* **46**, (1905) 311).

	Berechnet	Rosenheim u. Braun Gefunden		
Mo	53.9	53.5	52.3	53.6
N	7.9	7.4	7.5	7.8
H	2.2	2.3	2.5	

b) *Molybdänditrioxyd-Ammoniak.* $MoO_2,4MoO_3,2NH_3,7H_2O$. *Molybdänisammoniummolybdat.* — $3(NH_4)_2O.7MoO_3.4H_2O$ wird mit der halben Menge $NH_3O.HCl$ in wss. Lsg. (auf 1 T. Ammoniummolybdat 14 T. W.) auf dem Wasserbad erhitzt. Wenn die Fl. grünbraun geworden ist (Einzelheiten s. Original), wird rasch abfiltriert und unter Luftabschluß langsam erkalten gelassen. Nach einigen Stunden scheiden sich Kristalle ab, die auf Thon getrocknet werden. — Dunkelrote, 3 bis 4 mm große, nach dem Äußern und dem optischen Verhalten

trigonale Kristalle. In W. langsam l. mit rotgelber Farbe. Die Lsg. ist auch in der Wärme ziemlich beständig. Fehling'sche Lsg. wird, langsam in der Kälte, rascher in der Hitze reduziert. $CuSO_4$ färbt schön blaugrün. Lsg. von $AgNO_3$ in NH_3 wird zu Metall reduziert. Mercuro- und Mercurisalze liefern fleischfarbene Ndd. $Pb(NO_3)_2$ fällt gelblich-weiß. Ferrosalz färbt dunkel, Ferrisalz verändert nicht. Mit KSCN tritt in saurer Lsg. sofort intensive Rotfärbung ein. Verd. Säuren zers. langsam, Essigsäure nicht. Von der Heide u. K. A. Hofmann (*Z. anorg. Chem.* **12**, (1896) 277).

	Berechnet	Von der Heide u. Hofmann Gefunden	
Mo	55.5	55.7	55.1
N	3.2	2.9	2.7
NH_3	3.9	3.9	
H	2.3	2.4	2.5

c) *Molybdäntrioxyd-Ammoniake.* α) $15MoO_3,3NH_3,6H_2O$. — Darst. s. bei β). — Gänzlich unl. Gef. 92.66% MoO_3, 2.08 NH_3 (ber. 93.14, 2.19). Klason (*Ber.* **34**, (1901) 153).

β) $12MoO_3,3NH_3,12H_2O + 3MoO_3,8H_2O$. *Triammoniumpentdekamolybdat.* — Lsgg. des gewöhnlichen Ammoniummolybdats werden mit etwas mehr als der ber. Menge oder mit doppelt soviel n-HCl versetzt. — Kleine mkr. sechseckige Prismen; zll. in sd. W. (Zusatz des Salzes zum h. W.). Wird das W. allmählich mit dem Salz erwärmt oder das Salz über P_2O_5 bei gewöhnlicher Temp. getrocknet, so geht es in das gänzlich unl. Anhydrid α) über. — Gef. 83.61% MoO_3, 2.03 NH_3 (ber. 84.01, 1.98). Klason.

γ) $12MoO_3,3NH_3,12H_2O$. *Triammoniumdodekamolybdat.* — Eine h. Lsg. von β) wird mit etwas NH_4Cl-Lsg. versetzt und abgekühlt. — Glänzende besenförmig angeordnete Prismen. — Gef. 86.22% MoO_3, 2.63 NH_3 (ber. 86.61, 2.56). Klason.

δ) $4MoO_3,NH_3,6H_2O$. — Durch Zusatz bestimmter Mengen HNO_3, HCl oder H_2SO_4 zu einer Lsg. von käuflichem Ammoniummolybdat. — Farblose kleine Nadeln. Gibt beim Erwärmen für sich 1.2% NH_3 mit dem H_2O ab, der Rest NH_3 wird unter Reduktion und Grünfärbung der Molybdänsäure zerstört. Wl. in k., sll. in h. W.; aus der Lsg. scheidet sich gegen 60° langsam eine unl. wasserärmere Modifikation ab. Reagiert stark sauer und macht aus Karbonaten CO_2 frei. Die Lsg. fällt Eiweiß; sie wird nicht getrübt durch HNO_3 (im Gegensatz zu den normalen Molybdaten); allmählich entstehen Salze von geringerem Ammoniakgehalt, oder das gelbe $(H_4MoO_5)_x$ scheidet sich ab. Mylius (*Ber.* **36**, (1903) 638). S. auch Rosenheim (*Ber.* **36**, (1903) 752) sowie dessen Salz $(NH_4)_2O,8MoO_3,13H_2O$, S. 914.

ε) $3MoO_3,NH_3$. ε[1]) *Mit* ½ *Mol.* H_2O. *Monammoniumanhydrotrimolybdat.* — Wahrscheinlich durch Übersättigung von Ammoniummolybdat mit HNO_3, Abdampfen zur Trockne und Auslaugen. — Ist die käufliche Molybdänsäure (s. S. 898). Klason (*Ber.* **34**, (1901) 153).

δ)		Mylius
MoO_3	82.17	81.7
NH_3	2.42	2.4
H_2O	15.41	15.9
$4MoO_3,NH_3,6H_2O$	100.00	100.0

ε[1])	Berechnet	Klason Gefunden
MoO_3	94.30	94.10
NH_3	3.70	3.58
H_2O	1.96	2.33

ε[2]) *Mit 3 Mol.* H_2O. *Bzw.* $NH_4.H_5.Mo_3O_{12}$. *Monammoniumtrimolybdat.* — Eine verd. und durch Eis abgekühlte Lsg. des gewöhnlichen Ammoniummolybdats wird unter starkem Umrühren mit der ber. Menge von n-HCl in dünnem

Strahl versetzt. — Magma feiner Nadeln. Verliert bei gewöhnlicher Temp. über P_2O_5 1 Mol. H_2O, danach langsam den größten Teil eines zweiten Mol. Swl. in k. W., wird von h. W. leicht aufgenommen, dabei aber teilweise zersetzt. — Gef. 85.76% MoO_3, 2.92 NH_3 (ber. 85.88, 3.38). KLASON.

ζ) $6MoO_3,3NH_3,5H_2O$. *Doppelsalz von Mono- und Di-Ammoniumtrimolybdat.* — Durch Mischung von Lsgg. gleicher Mol. Di- und Mono-Ammoniumtrimolybdat. — Wohlausgebildete mehrflächige wasserklare Kristalle. Verliert über P_2O_5 bei gewöhnlicher Temp. fast 2 Mol. H_2O. Wl. in k. W., leichter l. in w. W., jedoch unter teilweiser Zers. — Gef. 86.48% MoO_3, 4.98 NH_3 (ber. 85.91, 5.07). KLASON.

η) $3MoO_3,2NH_3,4H_2O$. *Bzw.* $(NH_4)_2H_4,Mo_3O_{12},H_2O$. *Diammoniumtrimolybdat.* — Die eiskalte Lsg. des gewöhnlichen Ammoniummolybdats wird mit der genau ber. Menge von n-HCl versetzt und 24 Std. stehen gelassen. Es geht die ganze Menge Molybdänsäure in das Salz über. — Größtenteils körnige Kristallkrusten. Verliert über P_2O_5 bei gewöhnlicher Temp. schnell 1 Mol., danach langsam etwa $^1/_2$ Mol. H_2O. Wl. in k., ll. in h. W., kristallisiert aber nur langsam und auch dann sehr unrein wieder aus. — Gef. 82.01% MoO_3, 6.10 NH_3 (ber. 80.30, 6.32). KLASON.

ϑ) $18MoO_3,14NH_3,3H_2O_2,18H_2O$. — Man fügt käufliches Ammoniummolybdat in überschüssiges käufliches H_2O_2 ein, läßt die gelbe Lsg. freiwillig verdunsten und kristallisiert dreimal aus W. um. — Prächtige citronengelbe, an der Luft äußerst beständige monokline Prismen. $a:b:c = 1.4727:1:1.0268$; $\beta = 105°28'$. Prismen nach der c-Achse von m{110}, n{120}, a{100} mit q{011}, d{101}, r{10$\bar{1}$}. (110) : (100) = *54° 50'; (011) : (0$\bar{1}$1) = *89°24'; (011) : (110) = *62°14'; (011) : ($\bar{1}$10) = 46°27½'; (120) : ($\bar{1}$20) = 37°30'; (011) : (120) = 43°9'; (101) : (100) = 45°0'; (10$\bar{1}$) : (100) = 65°55'; (101) : (110) = 65°54½'; (10$\bar{1}$) : (110) = 76°18½'; (101) : (011) = 56°46'. Vgl. a. GROTH (*Chem. Kryst.* **2**, (1908) 605). Stark lichtbrechend. Volumgewicht 2.975. D.$^{17.4}$ der gesättigten Lsg. 1.486. Durch Zusatz von Säuren wird die Lsg. dunkler gelb gefärbt. Durch NH_3, KOH, NaOH tritt augenblicklich eine Entfärbung ein. Durch Zusatz von Zn zur stark sauren Lsg. wird diese dunkler, schließlich grün. $K_4Fe(CN)_6$ und KSCN verhalten sich ebenso wie zu den gewöhnlichen Molybdaten. $Pb(NO_3)_2$ erzeugt einen weißen Nd., l. in HNO_3, unl. in NH_3, das jedoch dunkler färbt. $AgNO_3$, $HgNO_3$, $BaCl_2$ fällen weiß, $FeSO_4$ gelblich. Schmilzt man mit wenigstens der doppelten Menge MoO_3 im geschlossenen Tiegel und laugt die geschmolzene M. mit NH_3 aus, so erhält man Mo_3O_8 als blauviolettes kristallinisches Pulver (s. S. 895). BAERWALD (*Dissert., Berlin* **1885**; *Ber.* **17**, 1206; *J. B.* **1884**, 413). — MUTHMANN u. NAGEL (*Z. anorg. Chem.* **17**, (1898) 73) erklären die Analyse BAERWALDS für falsch.

ι) $3MoO_3,3NH_3,7H_2O$. *Bzw.* $(NH_4)_3H_3.Mo_3O_{12},4H_2O$. *Triammoniumtrimolybdat.* — Ist das von RAMMELSBERG (*Pogg.* **127**, (1866) 298) dargestellte und auch kristallographisch beschriebene Salz $3(NH_4)_2O,7MoO_3,12H_2O$ (s. S. 916). KLASON.

ϑ)	Berechnet	BAERWALD Gefunden		Ber. von KLASON für $3(NH_4)_2O,7MoO_3$.	Ber. von KLASON für $(NH_4)_3H_3.Mo_3O_{12}$.	RAMMELSBERG Gefunden
MoO_3	79.59	79.44	ι)	$12H_2O$	$4H_2O$	
NH_3	7.31	7.33	MoO_3	73.04	70.93	71.28
H_2O_2	3.12	3.13	NH_3	7.39	8.37	8.01

χ) $MoO_3,3NH_3$. — 1. Aus reinstem MoO_3 unter fl. NH_3 im Einschlußrohr. — 2. Bei der Behandlung von MoO_2Cl_2 mit fl. NH_3 und Auswaschen mit NH_3.

Schneeweiße kompakte Substanz, gibt an der Luft NH_3 ab, in W. unter starker Entw. von NH_3 sll. Die Formel führt zur Annahme

eines Ammoniumimidomolybdats, $NH = MoO(ONH_4)_2$. Rosenheim u. Jacobsohn (*Z. anorg. Chem.* **50**, (1906) 303); s. a. Jacobsohn (*Dissert., Berlin* **1906**) und Braun (*Dissert., Berlin* **1904**).

		Rosenheim u. Jacobsohn	
MoO_3	73.85	73.93	73.94
NH_3	26.15	26.14	25.93
$MoO_3,3NH_3$	100.00	100.07	99.87

d) *Ammoniummolybdate.* [Es geht aus der Literatur nicht immer klar hervor, welches der nachfolgenden Salze unter „Ammoniummolybdat" schlechtweg gemeint ist. Viele der Angaben ohne nähere Bezeichnung wurden unter „normales Salz" gebracht, Kieser.] — Darst. von Ammoniummolybdat siehe bei C) auf S. 877 und 878, ferner bei MoO_3; s. a. Kupferschläger (*Bull. soc. chim.* [2] **41**, 172; *J. B.* **1884**, 1551).

α) $(NH_4)_2O,2MoO_2,4MoO_3,9H_2O$. — Bei langem Stehen eines Gemisches der Lsg. von MoO_2 in HCl und von Ammoniummolybdat bilden sich unter dem blauen Nd. (s. S. 895) braune Kristalle, durch Schlämmen mit A. zu reinigen — Schiefwinklige Hexaide, mit brauner Farbe durchsichtig. Beim Erhitzen unter Luftabschluß gibt es W. und NH_3 ab und hinterläßt blaues Mo_3O_8, unter Luftzutritt MoO_3. — Ll. in W., jedoch wird die gelbliche Lsg. bald trübe, wahrscheinlich durch Abscheidung von Molybdändioxydhydrat. Silbersalze geben einen gelben, in HNO_3 ll. Nd. — Gef. (s. oben) 4.91% $(NH_4)_2O$, 79.16 Mo_3O_8, 80.75 MoO_3 (ber. 4.97, 79.54, 82.60). Rammelsberg (*Pogg.* **127**, 291; *J. B.* **1865**, 215).

β) $(NH_4)_2O,8MoO_3,13H_2O$. — Durch Einleiten von SO_2 in die Suspension des Ammoniumtetramolybdats in W. (grünlichblaue Färbung infolge teilweiser Reduktion der Molybdänsäure) und Kristallisierenlassen über H_2SO_4. — Etwas grünlich gefärbte glänzende prismatische Nadeln. — Gef. im Mittel 3.77% $(NH_4)_2O$, 79.94 MoO_3 (ber. 3.62, 80.11). Rosenheim (*Z. anorg. Chem.* **15**, (1897) 180). S. auch Rosenheim (*Ber.* **36**, (1903) 752) und Mylius' Salz $NH_3,4MoO_3,6H_2O$, S. 912.

γ) $(NH_4)_2O,4MoO_3$. γ^1) *Mit 2 Mol. H_2O (?).* — Wenn man zu einer Lösung von η^1) allmählich HCl oder HNO_3 setzt, so verschwindet der entstehende Nd. anfangs beim Umrühren, zuletzt erstarrt aber die Fl. zu einem Magma feiner Nadeln, mit k. W. zu waschen. Die Mutterlauge enthält kaum eine Spur Molybdänsäure. — Swl. in k., zll. in h. W. — Gef. im Mittel 86.54% MoO_3 (ber. 86.75). Berlin. Die Best. des MoO_3 reicht zur Feststellung einer Formel nicht aus. Vgl. z. B. δ). S. M. Jörgensen.

γ^2) *Mit 2.5 Mol. H_2O.* — Durch Elektrolyse von Ammoniumparamolybdat. — Würfel. Junius (*Z. anorg. Chem.* **46**, (1905) 428).

		Junius	
$(NH_4)_2O$	7.71	7.39 bis 7.5	7.43
MoO_3	85.59	85.65 bis 85.66	85.58 bis 85.59
H_2O	6.70		6.31 bis 6.56
$(NH_4)_2O,4MoO_3,2.5H_2O$	100.00		

δ) $(NH_4)_2O,3MoO_3,H_2O$. — 1. Salz η^1) zersetzt sich in wss. Lsg. zuweilen, anscheinend unter 10° unter B. von seidenglänzenden Nadeln von δ), in k. W. swl., in h. ll., daraus beim Erkalten als körnige, an den Gefäßwänden haftende Kristallkrusten anschießend. Schrumpft beim Trocknen ein, bleibt aber glänzend und verfilzt. Die Mutterlauge von δ) liefert wieder η^1). Berlin (*J. prakt. Chem.* **49**, (1850) 445). — 2. Eine größere Menge einer ammoniakalischen Lsg. von Molybdänsäure wurde bei 6- bis 7-monatlichem Stehen sauer und hatte eine Kristallkruste von aus strahligen seidenglänzenden Nadeln bestehenden gerstenkorngroßen Warzen abgesetzt. — Löst sich, fein zerrieben, in W., besonders in h.; die sauer reagierende Lsg. liefert beim Einengen ein weißes amorphes Pulver. Nach 24-stündigem Stehen an der Luft löst sich das Salz nicht mehr vollständig in W. Ll. in Ammoniak. Kämmerer (*J. prakt. Chem.* [2] **6**, 358; *J. B.* **1872**, 260).

Getrocknet [bei 100°?].			Berlin (1)
$(NH_4)_2O$	52	10.74	11.01
$3MoO_3$	432	89.26	88.99
$(NH_4)_2O,3MoO_3$	484	100.00	100.00

			Kämmerer (2)
$(NH_4)_2O$	52	10.35	10.38
$3MoO_3$	432	86.55	86.21
H_2O	18	3.59	3.36
$(NH_4)_2O,3MoO_3,H_2O$	502	100.00	99.95

ε) $2(NH_4)_2O,5MoO_3,H_2O$(?) — Scheidet sich beim Kochen von Natriummolybdat [welchem?] mit NH_4Cl amorph ab. Auch nachdem die Fl. sauer geworden, entwickelt sie noch NH_3. — Gibt beim Behandeln mit HNO_3 reine, beim Glühen [ohne Luftzutritt] blauschwarze Molybdänsäure. Die Mutterlauge liefert auf reichlichen Zusatz von A. eine Kristallmasse, die bei 100° getrocknet 78.7% MoO_3, 11.1 NH_3, 10.2 H_2O enthält. Gef. 7.85% NH_3, 87.50% MoO_3, 4.65% H_2O. Jean (*Compt. rend.* **78**, 1436; *J. B.* **1874**, 284).

ζ) $5(NH_4)_2O,12MoO_3$. ζ¹) *Gewöhnliches käufliches Ammoniummolybdat.* — Man gab ihm (vom W.-Gehalt abgesehen) früher die Formel $3(NH_4)_2O,7MoO_3$, durch die neueren Untersuchungen von Junius (*Z. anorg. Chem.* **46**, (1905) 428) ist es aber sehr wahrscheinlich gemacht, daß die Zus. des Salzes noch komplizierter ist; die genaue analytische Untersuchung führte für das feste wasserfrei gedachte Salz zu obiger Formel $5(NH_4)_2O,12MoO_3$. Sand u. Eisenlohr (*Z. anorg. Chem.* **52**, (1907) 68). — Ist nach Klason ein Doppelsalz von Tri- und Di-Ammoniumtrimolybdat (s. S. 898 bei E), das bei der Lsg. in seine Komponenten zerfällt. — Über stufenweise Neutralisation des käuflichen Ammoniummolybdats sowie über Einw. des Jodid-Jodat-Gemenges auf Ammoniummolybdat s. Sand u. Eisenlohr.

ζ²) *Mit 7 Mol. H_2O.* — Durch Elektrolyse einer Lsg. von normalem Ammoniummolybdat (d. h. einer mit sehr viel NH_3 versetzten Lsg. von Ammoniumparamolybdat) bei $+10^0$ (Kältemischung!) (Einzelheiten s. Original). — Gef. 81.98 bis 81.83 und 81.6 bis 81.47% MoO_3 (ber. 81.74). Junius (*Z. anorg. Chem.* **46**, (1905) 428).

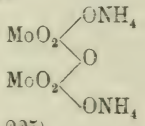
η) $3(NH_4)_2O,7MoO_3$. η¹) *Mit 4 Mol. H_2O.* — S. S. 914. — Das bei freiwilligem Verdunsten oder beim Eindampfen einer Lsg. von Molybdänsäure in NH_3 gewöhnlich kristallisierende Salz. Darst. s. S. 877 u. 898. — Große klare und farblose luftbeständige sechsseitige Prismen mit zwei Abstumpfungsflächen. Svanberg u. Struve. Gestreift, mehr oder weniger opak, bisweilen (durch äußerst wenig blaues Molybdänoxyd, Berlin) schwach bläulich gefärbt. Delafontaine (*Arch. phys. nat.* [2] **23**, (1865) 17). Monoklin prismatisch. $a:b:c = 0.6297:1:0.2936$. $\beta = 91°12'$. Prismen von n{310}, m{110}, b{010} am Ende o{111}, σ{22$\bar{1}$} u. a. $(110):(1\bar{1}0) = *64°23'$; $(310):(010) = 78°9'$; $(111):(1\bar{1}1) = *29°34'$; $(22\bar{1}):(2\bar{5}\bar{1}) = 46°56'$; $(111):(\bar{2}21) = 64°37'$; $(111):(\bar{2}\bar{2}1) = 76°58'$; $(111):(1\bar{1}0) = *60°22'$; $22\bar{1}):(110) = 42°40'$; $(22\bar{1}):(310) = 46°37'$. Vollkommen spaltbar nach b. Die Prismenflächen sind vertikal gestreift. G. v. Rath (*Pogg.* **110**, (1860) 101). Vgl. a. Groth (*Chem. Kryst.* **2**, (1908) 603). Siehe ferner: Haidinger (*Edinb. J. Sc.* **1**, (1824) 100), Marignac (*Recherch.* 75), Rammelsberg (*Pogg.* **127**, (1866) 296). — Entwickelt beim Glühen H_2O, N, NH_3 und hinterläßt braunes Oxyd, oder bei Luftzutritt MoO_3. Vgl. besonders S. 878. Wird unter Umständen in wss. Lsg. unter B. von δ) zersetzt. Berlin.

Lufttrocken oder neben H_2SO_4			Svanberg u. Struve (Mittel)	Delafontaine (Mittel)	Ullik (Mittel)	Werncke (Mittel)
$3(NH_4)_2O$	156	12.62			12.67	12.34
$7MoO_3$	1008	81.55	81.55	81.35	81.30	81.34
$4H_2O$	72	5.83	6.53	5.94		6.32
$3(NH_4)_2O,7MoO_3,4H_2O$	1236	100.00				100.00

Werncke (*Z. anal. Chem.* **14**, (1875) 12). — Andere Bestt. des MoO_3: 81.58 Berlin, 80.21 Delffs, 81.31 Marignac, 82.75 H. Rose, 82.36 Rammelsberg. — Berzelius nahm das farblose Salz als neutrales, das bläulich gefärbte als zweifach-saures. Svanberg u. Struve und Berlin betrachteten es als $2(NH_4)_2O,5MoO_3,3H_2O$; Marignac [der in dem Salz 7.36% N und 2.62 H (ber. für obige Formel: 6.80 u. 2.59) fand] und Delffs als $(NH_4)H.O_2.MoO_2$. Delafontaine machte obige Formel wahrscheinlich. Maly (*J. prakt. Chem.* **78**, 326; *J. B.* **1859**, 162) gab die abweichende Formel $(NH_4)_2O,2H_2O,4MoO_3$, aber untersuchte ein stark natriumhaltiges Präparat.

η^2) *Mit 12 Mol. H_2O.* (?). Bei freiwilligem Verdunsten der Mutterlauge von η^1). — Kleine, immer durchsichtige und glänzende monokline Kristalle von zweierlei Habitus, entweder nach der vertikalen oder nach der horizontalen Achse prismatisch gebildet. a : b : c = 0.4977 : 1 : 0.7461. β = 106°35′. Beobachtete Formen: a{100}, b{010}, c{001}, m{110}, q{011}, o{111}, ω{11$\bar{1}$}, σ{10$\bar{2}$}. (110) : (1$\bar{1}$0 = 51°0′; (011) : (0$\bar{1}$1) = 71°8′; (111) : ($\bar{1}$11) = 101°36′; (011) : (010) = *54°26′; (10$\bar{2}$) : (100) = *64°10′; ($\bar{1}$02) : 001) = *42°25′; (111) : (100) = 33°50′; (111) : (011) = 42°45′. Vgl. a. Groth (*Chem. Kryst.* **2**, (1908) 604). Weniger schwer löslich als η^1). Die wss. Lsg. liefert beim Erkalten fast nur η^1). — Gef. 12.25% $(NH_4)_2O$, 71.28 MoO_3 (ber. 11.30, 73.04). Rammelsberg (*Pogg.* **127**, (1866) 298). Nach der Analyse enthält das Salz auf 1 Mol. $(NH_4)_2O$ 2.95 Mol. MoO_3. S. M. Jörgensen.

ϑ) $(NH_4)_2O,2MoO_3$. ϑ^1) *Wasserfrei.* — Man verdunstet die Mutterlauge von ι), wobei sie fortwährend nach NH_3 riecht. — Weißes Kristallpulver. — Gef. 84.46% MoO_3 (ber. 84.71). Svanberg u. Struve. — Überführungszahlen des Anions n = 0.530; 0.539. Konstitution:



Rosenheim (*Z. anorg. Chem.* **11**, (1896) 225).

ϑ^2) *Mit 1 Mol. H_2O.* — Eine Lsg. von $2NH_4Fl,MoO_2Fl_2$ (s. S. 933) in Ammoniak wird verdunsten gelassen. — Farblose durchsichtige und glasglänzende Kristalle; monoklin, zeigen pyramidale Gestalt und oft dicke polygone Täfelchen; im letzteren Fall erscheinen sie gewöhnlich triklin. Nach Scacchi (*Atti dei Linc.* [4] **4**, (1888) 478; *Z. Kryst.* **18**, (1891) 91): a : b : c = 0.9663 : 1 : 0.9450. β = 107°12′. o{11$\bar{1}$}, ω{111}, c{001}, q{011}, meist nach einem Flächenpaar von o{111} tafelförmig; selten und klein: a{100}, b{010}, r{10$\bar{1}$}. (111) : (001) = *45°13′; ($\bar{1}$11) : (001) = *61°19′; (111) : ($\bar{1}$11) = *71°32′; (100) : (001) = 72°48; (011) : (001) = 42°4′; ($\bar{1}$01) : (001) = 52°44′; (111) : (100) = 45°54′; (111) : (1$\bar{1}$1) = 59°6′; (111) : (011) = 31°25′; (111) : (10$\bar{1}$) = 91°10′; (11$\bar{1}$) : (100) = 62°34′; (11$\bar{1}$) : (1$\bar{1}$1) = 75°7′; (11$\bar{1}$) : (011) = 87°1′. Vgl. a. Groth (*Chem. Kryst.* **2**, (1908) 602). Wird an der Luft allmählich trübe. Verliert bei 100° etwas an Gew., in höherer Temp. hinterbleibt MoO_3. Mauro (*Atti dei Linc.* [4] **4**, 481; *Gazz. chim. ital.* **18**, 120; *C.-B.* **1888**, 1056; *J. B.* **1888**, 605).

			Mauro
$(NH_4)_2O$	52	14.52	14.64
$2MoO_3$	288	80.45	80.46
H_2O	18	5.03	
$(NH_4)_2O,2MoO_3,H_2O$	358	100.00	

ι) $(NH_4)_2MoO_4$. *Normales Ammoniummolybdat.* — 1. Man löst Molybdänsäure in einem verschlossenen Gefäße in überschüssigem sehr konz. NH_3, fällt mit A. und trocknet nach dem Auspressen neben gebranntem Kalk. — 2. Man löst δ) durch ein Übermaß von konz. erwärmtem NH_3. Nach einigen Stunden kristallisiert ι) in zolllangen Nadeln. Flückiger (*Pogg.* **86**, 594; *J. B.* **1852**, 375). Wernicke (*Z. anal. Chem.* **14**, (1875) 14) erhielt a) beim Verdunsten der Mutterlauge von Ammoniumdiphosphorpentamolybdat [s. S. 961, Darst. (2) von h)], und zwar ausschließlich in Form von Zwillingen. — Kleine 4-seitige Prismen mit 2 Abstumpfungsflächen. Svanberg u. Struve. Monoklin prismatisch; a : b : c = 1.9542 : 1 : 1.2066. β = 117°45′. Nach der b-Achse prismatische Kombination von σ{20$\bar{1}$}, a{100}, c{001}, m{110}, ω{11$\bar{1}$}. (110) : (100) = *60°0′; (100) : (001) = *62°25′; (20$\bar{1}$) : (100) = 48°57′; (110) : (001) = 76°37′; (20$\bar{1}$) : (110) = *70°50′; (11$\bar{1}$) : (1$\bar{1}\bar{1}$) = 99°50′; ($\bar{1}$11) : (001) = 59°16′; (11$\bar{1}$) : (20$\bar{1}$) = 56°34′. Marignac (*Arch. phys. nat.* **14**, (1855) 271). Vgl. a. Groth (*Chem. Kryst.* **2**, (1908) 358). Siehe ferner: Marignac (*Recherch.*, 75); Keferstein (*Pogg.* **99**, (1856) 275). — Isomorph mit dem Ammoniumchromat. Wyrouboff (*Bull. soc. franç. minér.* **13**, 77; *J. B.* **1893**, 569), mit dem Selenat und

Chromat; die Gruppe dieser drei Salze steht zu der des K_2SO_4 in isodimorphem Verhältnis. Retgers (*Z. physik. Chem.* **10**, 529; *J. B.* **1892**, 20). — D. im Mittel 2.270. Schröder (*Ber.* **1878**, 2211; *J. B.* **1879**, 34). Verwittert ziemlich rasch an der Luft, wohl durch Verlust von NH_3. Marignac. Wird die Mutterlauge schnell entfernt, was jedoch schwierig ist, so sind die Kristalle luftbeständig. Flückiger. Verwandelt sich in Berührung mit W. sofort in saures Salz. Svanberg u. Struve. Wird (wie die anderen Verbb. der Molybdänsäure) im Licht reduziert unter Abscheidung von blauem Molybdänoxyd. Da diese Reduktion titrimetrisch verfolgt werden kann, so eignet sich die NH_4MoO_4-Lsg. vielleicht zu aktinometrischen Zwecken. Auf Papier wird das Mo-Salz ebenfalls reduziert, der Zusatz organischer Verbb., besonders der Milchsäure, erhöht hier wie in wss. Lsg. die Lichtempfindlichkeit sehr, die Ggw. von Salzen wirkt verschieden, teils beschleunigend, teils hemmend. Im Dunklen geht die Färbung wieder zurück infolge der Oxydation durch den Luftsauerstoff. Liesegang (*Phot. Arch.* **34**, 179, 193; *J. B.* **1893**, 133, 135).

Verhalten von molybdänsaurer Ammoniaklsg. gegen Sonnenlicht. (Messung der chemischen Intensität des Sonnenlichts) s. Phipson (*Chem. N.* **30**, 33; *J. B.* **1874**, 167). — Durch HCl vollständig zersetzt. Thomas (*J. Chem. Soc.* **33**, 367; *Chem. N.* **37**, 246; *J. B.* **1878**, 214). Viel HNO_3 verursacht in konz. Lsg. einen Nd. Kupferschläger (*Bull. soc. chim.* [2] **41**, 172; *J. B.* **1884**, 1552). — Eine aus Ammoniummolybdat mit überschüssiger HNO_3 bereitete Fl. dient zum Nachweis und zur Fällung von Phosphorsäure. Auch hier (vgl. S. 885 unter J, b)) muß wegen des großen Umfangs, den die Literatur allein über die „Molybdänlösung" angenommen hat, auf die analytischen Handbücher und die Spezialwerke verwiesen werden. Kieser. — Gibt mit Titandichlorid einen dunkelbraunen Nd., der sich an der Luft oxydiert und weiß wird. v. d. Pfordten (*Ann.* **237**, 201; *J. B.* **1886**, 451). Natriumhydrosulfit fällt aus saurer Lsg. Molybdänsulfid. Brunck (*Ann.* **336**, (1904) 281; *C.-B.* **1905** I, 10).

Über die Hydrolyse in Ggw. von Jodiden und Jodaten s. Moody (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **25**, 76; *C.-B.* **1908** I, 711). Kulisch (*Dissert., Berlin*; *Ann.* **231**, 327; *C.-B.* **1885**, 805; *J. B.* **1885**, 431) bestreitet die Angabe von Winkler (*Pogg.* **111**, 443; *J. B.* **1860**, 75), daß PH_3 nicht reduzierend auf die Lsgg. einwirke. Nur bei Abwesenheit von freier Säure werden die Lsgg. von 1) fast gar nicht reduziert (s. bei MoO_3). — Löst sehr leicht Berlinerblau. Guignet (*Compt. rend.* **108**, 178; *J. B.* **1889**, 622). Chlorpurpureochromchlorid erzeugt Nd. Jörgensen (*J. prakt. Chem.* [2] **20**, 105; *Ber.* **1879**, 1727 (Ref.); *J. B.* **1879**, 262).

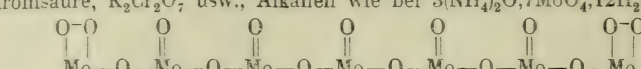
		Svanberg u. Struve		Flückiger (Mittel)	Werncke (Mittel)
$(NH_4)_2O$	52	26.53			26.28
MoO_3	144	73.47	73.38	70.40	73.72
$(NH_4)_2O,MoO_3$	196	100.00			100.00

Flückiger nimmt an, daß sein Salz noch Mutterlauge enthielt.

e) *Ammoniumpermolybdate.* α) *Von unbekannter Zusammensetzung.* — Ein Permolybdat fällt nach Brandes aus der Lsg. von d,η[1]) bei Zusatz von H_2SO_4 als weißes Pulver, dem die H_2SO_4 in der Wärme alles NH_3 entzieht. — Auch überschüssige Essigsäure fällt blendendweiße Kristalle, welche NH_3 mit KOH entwickeln und beim Glühen erst graublau werden, dann 93.9% MoO_3 hinterlassen. Wittstein. Bei Zusatz von HNO_3 zu Ammoniummolybdat entstehen mehrere saure Salze, u. a. eins, welches wie $3K_2O,7MoO_3,4H_2O$ sich beim Auflösen in W. in ein l. und in ein wl., in Nadeln kristallisierendes [d, δ)?] zersetzt. Letzteres ist jedoch weit leichter als das Kaliumtrimolybdat in W. löslich. Svanberg u. Struve.

β) $3(NH_4)_2O,5MoO_3,2MoO_4,6H_2O$. *Ammoniumdiozoheptamolybdat.* — 1. Wie bei $3(NH_4)_2O,7MoO_4,12H_2O$ (s. δ)), aber unter Anwendung verdünnterer H_2O_2-Lsg. — 2. Durch Eindunsten der Mutterlauge jener Verb., Umkristallisieren aus möglichst wenig k. Wasser. — Citronengelbe Kristalle.

Vollkommene Zers. und Entfärbung bei 170°. Verhalten der wss. Lsg. gegen $KMnO_4$, Chromsäure, $K_2Cr_2O_7$ usw., Alkalien wie bei $3(NH_4)_2O,7MoO_4,12H_2O$. Konstitutionsformel:



Muthmann u. Nagel.

Über das elektrolytische Potential s. Mazzucchelli u. Barbero (*Atti dei Linc.* [5] **15** II, 35, 109; *C.-B.* **1906** II, 745, 1101).

			Muthmann u. Nagel				
$(NH_4)_2O$	11.97	12.22	11.38	11.72			
MoO_3	77.30	77.12	77.27	77.13			
O	2.45	2.34	2.14	2.58	2.19	2.34	2.31
H_2O	8.28						
$3(NH_4)_2O,5MoO_3,2MoO_4,6H_2O$	100.00						

γ) NH_4MoO_4. γ[1]) *Wasserfrei.* — Durch Einw. von H_2O_2 auf das gewöhnliche Ammoniummolybdat; in der Luftleere getrocknet. — Mol.-Gew. gefunden zu 184.74, 185.69, 190.76; ber. 178. Da die Mol.-Geww. für die Formel NH_4MoO_4 nur in den Grenzen 178 und 89 liegen könnten, dürfte wohl $(NH_4)_2Mo_2O_8$ zu schreiben sein, da das Ammoniumpermolybdat ebenfalls (s. das Kaliumsalz, S. 977) gut leitet. — MoO_3 gef. 80.89, 80.82%; ber. für NH_4MoO_4 80.89%. Moeller (*Z. physik. Chem.* **12**, (1893) 562). S. a. bei γ[2]).

γ[2]) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Eine Mischung von gewöhnlichem Ammoniummolybdat und H_2O_2 wird in trockner Luftleere verdampft. — Gelbe monokline Prismen. Péchard (*Ann. Chim. Phys.* [6] **28**, (1893) 537). a : b : c = 1.4682 : 1 : 1.0259; β = 105° 45⅔'. Prismen von m{110}, n{120}, a{100} mit den Endflächen d{101}, r{10$\bar{1}$}, q{011}, c{001}. (110) : (100) = *54° 46½'; (011) : (0$\bar{1}$1) = *89° 16'; (10$\bar{1}$) : (100) = *66° 09'; (101) : (100) = 44° 49'; (100) : (001) = 74° 14½'; (110) : (011) = 46° 44'; (011) : ($\bar{1}$01) = 56° 45'; (110) : (101) = 65° 51'; (101) : (011) = 51° 42'. Dufet (*Bull. soc. franç. minér.* **14**, (1891) 215). Vgl. a. Groth (*Chem. Kryst.* **2**, (1908) 728).

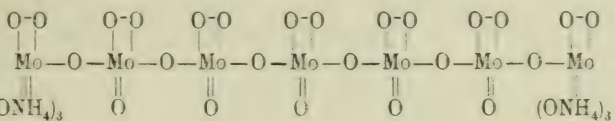
Schwillt bei mäßigem Erhitzen in der Luftleere auf unter Entbindung von H_2O und eines Gemisches von N und NH_3; der durch die Zers. gebildete O zers. einen Teil des NH_3 unter B. von H_2O und N. Sll. in W., wl. in A. Setzt man A. zur wss. Lsg., so entzieht er ihr W. und bildet eine übersättigte alkohol. Lsg., die durch Reiben mit dem Glasstab oder einem kleinen Kristall des Salzes zum augenblicklichen Auskristallisieren gebracht werden kann. Péchard. Muthmann u. Nagel erklären die Analysen Péchards und Moellers für falsch.

			Péchard	
$(NH_4)_2O$	52	12.15	12.11	12.18
$2MoO_3$	288	67.29	67.31	67.27
O	16	3.74	3.74	3.74
$4H_2O$	72	16.82	16.94	16.81
$NH_4MoO_4,2H_2O$	428	100.00	100.00	100.00

δ) $3(NH_4)_2O,7MoO_4,12H_2O$. *Ammoniumheptozoheptamolybdat.* — $3(NH_4)_2O$, $7MoO_3,4H_2O$ wird in konz. (20%ig.) H_2O_2 bis zur Sättigung eingetragen; stehen lassen über P_2O_5. Von der Mutterlauge durch Abspülen mit Ae. trennen und zwischen Fließpapier trocknen. — Orangerote Kristalle. Vollkommene Zers. und Entfärbung bei 105°. Bewahrt man die feingepulverte Verb. auf Thon über P_2O_5 im Vakuumexsikkator drei Wochen lang auf, so verliert sie NH_3 und H_2O. Zurück bleiben 4.68% H_2O; das Verhältnis von Mo : O bleibt konstant. Farbe der Lsg. gelb. Rkk. der wss. Lsg.: Mit $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lsg. tritt unter lebhafter Entw. von O Entfärbung ein. Mit Chrom-

säure in schwefelsaurer Lsg. (am besten in der Wärme) entsteht die bekannte Blaufärbung durch Perchromsäure, durch Ae. extrahierbar; dann sehr bald Reduktion zu Chromisalz. Gibt die Rk. auf H_2O_2 mit einer sehr verd. Lsg. von $K_2Cr_2O_7$, Anilin und Oxalsäure (rotviolette Färbung), allerdings erst beim Erwärmen. Ist außerordentlich empfindlich gegen Alkalien; schon ein Tropfen der wss. Lsg. zugesetzt, bewirkt sofortige Entfärbung unter lebhafter Entw. von O. Bei der Elektrolyse der wss. Lsg. an der Anode lebhafte Entw. von O; an der Kathode Entw. von H, Reduktion der gelben Lsg. unter Entfärbung und schließlich Abscheidung niederer Oxyde des Mo.

Konstitutionsformel:



Muthmann u. Nagel.

				Muthmann u. Nagel		
$(3NH_4)_2O$	156	10.45	9.86	10.45	10.04	
$7MoO_3$	1008	67.56	67.37	67.57	67.31	67.37
7O	112	7.51	7.35	7.68	7.61	7.61
$12H_2O$	216	14.4				
$3(NH_4)_2O,7MoO_4,12H_2O$	1492	100.00				

Molybdän und Schwefel.

A. Molybdänsulfide. a) Mo_2S_3. *Molybdänsesquisulfid.* — Kristallinisches oder amorphes MoS_2 wird im elektrischen Ofen 2 bis 4 Min. lang durch 900 Amp. und 50 Volt erhitzt; aus dem Rk.-Prod. wird Mo_2S_3 durch Behandeln mit k. und verd. Königswasser isoliert. Die Darst. aus MoS_2 durch H ist unmöglich. — Lange stahlgraue Nadeln, $D.^{15}$ 5.9. etwas härter als Molybdänit. Bei längerem Erhitzen im elektrischen Ofen zers. zu Mo. Im Schwefeldampf bei Rotglut wird MoS_2 zurückgebildet. Guichard (*Compt. rend.* **130**, 137; *C.-B.* **1900** I, 400; *Ann. Chim. Phys.* [7] **23**, 498; *C.-B.* **1901** II, 620).

		Guichard			
Mo	66.66	66.85	66.33	66.58	66.44
S	33.33	32.63		32.92	
Mo_2S_3	99.99	99.48		99.50	

Für S ist im Original 32.33 ber. Kieser.

b) MoS_2. *Molybdändisulfid.* — In der Natur als Molybdänglanz (Molybdänit); s. S. 876. — 1. Hinterbleibt beim Erhitzen der höheren Sulfide bei Luftabschluß. Berzelius. — 2. Bildet sich aus MoO_3 beim Glühen mit S oder beim Erhitzen bis zu beginnender Rotglut in H_2S. S. über die Darst. bei Molybdänsäure (S. 901). Berzelius. — 3. Ein Gemenge von 150 g K_2CO_3, 310 g Schwefel und 200 g MoO_2 (durch Erhitzen von reinem Ammoniummolybdat gewonnen) wird $^1/_2$ Stunde im Perrot'schen Ofen erhitzt und das Einwirkungsprod. mit W. behandelt; Kaliumpolysulfid wird dabei gelöst, während ca. 80 g MoS_2 zurückbleiben. Guichard (*Compt. rend.* **129**, (1899) 1239; *C.-B.* **1900** I, 246). — 4. Ein Gemisch von 50 g fein gepulvertem krist. Ammoniummolybdat wird mit 100 g S und Ruß eine Stunde im Perrot-Ofen erhitzt. Das noch O enthaltende Rk.-Prod. wird nochmals mit Schwefel erhitzt. Guichard. — 5. Aus Kaliumsulfomolybdat durch überschüssige verd. Essigsäure gefällt. Winssinger (*Bull. Acad. Belg.* [3] **15**, 390; *J. B.* **1888**, 289). — 6. Durch Behandeln einer sauren Lsg. von MoO_2 mit H_2S. Péchard (*Compt. rend.* **118**, 804; *J. B.* **1894**, 1222).

Schwarzes glänzendes Pulver. Berzelius. Nach (6) rötlich brauner Nd. Péchard. D.^{14} des nach (3) erhaltenen kristallinischen 4.80, des nach (4) erhaltenen amorphen 4.88. Guichard (a. a. O.; *Ann. Chim. Phys.* [7] **23**, 498; *C.-B.* **1901** II, 620). — Unterwirft man das nach (5) dargestellte Prod. der Dialyse, so erhält man nach 72 Stunden eine braune neutrale Fl. Benutzt man konz. Essigsäure zur Fällung, so bekommt man einen braunen gelatinösen, in Wasser nur teilweise l. Nd., dessen rotbraune Lsg. durch Filtrierpapier sich weiter koaguliert. Winssinger. — Verleiht ($^1/_{1000}$) dem aus gebrannten Muscheln erhaltenen (grünlich phosphoreszierenden) Calciumsulfid zwischen Gelbgrün bis Bläulichgrün variierende Phosphoreszenz, vermehrt aber nicht merklich die Intensität des nach der Insolation ausgestrahlten Lichtes. Verneuil (*Compt. rend.* **103**, 600; *Bull. soc. chim.* [2] **46**, 302; *J. B.* **1886**, 395). — Bei Luftabschluß auch in hoher Hitze unschmelzbar und unveränderlich. Regnault (*Ann. Chim. Phys.* **62**, (1836) 385). Wird beim Glühen in trocknem H nicht zersetzt, H. Rose; allmählich bis zum Mo reduziert, MoS_2 scheint dabei nicht zu entstehen. Durch Erhitzen im elektrischen Lichtbogen entsteht kristallinisches Mo_2S_3. Guichard. — An der Luft erhitzt, wird es zu MoO_3 unter Entw. von SO_2. Vor dem Lötrohr auf Kohle entwickelt es SO_2, beschlägt die Kohle gelbweiß, verbrennt aber sehr schwierig und unvollständig, Berzelius; am Platindraht färbt es die äußere Flamme zeisiggrün. Kobell. Färbt die mit KNO_3 versetzte Boraxperle in der innern Flamme dunkler, in der äußern heller braun. — Zersetzt den Wasserdampf in Rotglut wenig, bei höherer Temp. mehr. Regnault. Wird durch H_2O nicht zersetzt. De Clermont u. Frommel (*Ann. Chim. Phys.* [5] **18**, 189; *J. B.* **1879**, 182). Wird durch Schwefeldämpfe, selbst unter Druck, nicht in MoS_3 verwandelt. Guichard. — Br-Dampf greift kaum, Cl leicht an. Blomstrand. — Verpufft mit KNO_3 zu Kaliummolybdat. Ll. in w. Königswasser als Molybdän- und Schwefelsäure. HNO_3 oxydiert leicht. Sd. konz. H_2SO_4 löst unter Entw. von SO_2 zu einer blauen Fl. Berzelius. Ist in der Wärme in KCN ll. [s. bei 2KCN, $Mo(SCN)_2$], Péchard. Das Verhalten gegen PbO in der Glühhitze s. bei Berthier (*Ann. Chim. Phys.* **39**, (1828) 251).

Der *Molybdänglanz* kristallisiert hexagonal. Undeutliche, nicht meßbare tafelförmige Kristalle. Auch schuppig, derb oder feinkörnig. D. 4.44 bis 4.8. Härte 1 bis 1.15. Metallglänzend bleigrau mit grünlichgrauem Strich. — Leitet scheinbar den elektrischen Strom nicht, De Gramont (*Compt. rend.* **118**, 591, 746; *J. B.* **1894**, 149) leitet gut, Streintz (*Ann. Phys.* [4] **9**, 854; *C.-B.* **1902** II, 1493). Als Elektrode: Bernfeld (*Z. physik. Chem.* **25**, 46; *C.-B.* **1898** I, 547). — F. 1185°. Cussak (*N. Jahrb. Miner.* **1899** I, 196; *C.-B.* **1899** I, 799). — Oxydation mit Hilfe des galvanischen Stromes bei E. F. Smith (*Ber.* **23**, 2276; *Proc. Franklin Instit.* 2, 53; *Chem. N.* **62**, 206; *J. B.* **1890**, 2375). — S. auch bei den Arbeiten auf S. 876.

	Berechnet von Guichard	Svanberg u. Struve (Mittel)	Guichard Nach (3)		(4)	
Mo	60.00	59.85	59.96	59.85	59.70	60.01
S	40.00		40.19		40.53	
MoS_2	100.00		100.15		100.23	

c) MoS_3. *Molybdäntrisulfid.* — Bildet sich bei der Zers. der Molybdänsäure durch H_2S. — 1. Man sättigt die konz. Lsg. von Alkalimolybdat mit H_2S, fügt eine stärkere Säure im Überschuß hinzu, digeriert den Nd. mit derselben und wäscht mit W. aus, das jedoch eine kleine Menge des Nd. löst. — 2. Man fällt die Lsg. der Molybdänsäure in Alkalisulfid durch eine stärkere Säure. Der Nd. enthält leicht S oder Molybdänsäure beigemengt. Berzelius. — 3. Man kocht Alkalimolybdat kurze Zeit mit Ammoniumsulfid, fällt mit verd. H_2SO_4 und kocht, bis der H_2S-Geruch völlig verschwunden ist. Der in der Kälte gefällte Nd. ist schleimig, leichter oxydierbar und schwerer zu

waschen als der in der Hitze gefällte. Atterberg. — Feucht rotbraun, trocken schwarzbraunes Pulver, das auf Porzellan oder Papier schwarzbraunen Strich gibt. — Verliert beim Erhitzen unter Luftabschluß, 1 At. S und wird zu stark metallglänzendem MoS_2. Löst sich schwierig, außer beim Kochen, in konz. KOH, wobei es teilweise zu Kaliumpersulfomolybdat wird. Etwas l. in W., besonders in h., mit dunkelgelber Farbe. Berzelius.

			Berzelius
Mo	96	50	49.72
3S	96	50	50.28
MoS_3	192	100	100.00

d) MoS_4. *Molybdäntetrasulfid.* — 1. Man sättigt „zweifach-molybdänsaures Kalium" [wahrscheinlich: $3K_2O,7MoO_3,4H_2O$] mit H_2S, kocht die fast schwarze trübe Fl. einige Stunden in einer Retorte, wobei sich H_2S entwickelt und der Nd. zunimmt, filtriert nach dem Erkalten, trennt, soweit möglich, durch Abschlämmen das leichtere schwarze MoS_2 von den roten Kristallschuppen des Kaliumpersulfomolybdates, wäscht diese auf dem Filter mit k. W., bis das Durchlaufende mit HCl nicht mehr schwarzbraun, sondern rot gefällt wird, löst dann die auf dem Filter befindlichen roten Schuppen in kochendem W., wobei MoS_2 zurückbleibt, fällt die erhaltene dunkelrote Lsg. durch überschüssige HCl, und wäscht das niedergeschlagene MoS_4 auf dem Filter aus. — 2. 30 g MoO_3 werden mit 14.396 g trocknem K_2CO_3 bis zum Aufhören der Entw. von CO_2 und bis zum Entstehen einer gleichmäßig gelben Farbe geschmolzen. Nach dem Erkalten wird das $K_2Mo_2O_7$ fein zerrieben, mit 120 ccm W. gekocht, schnell filtriert, das Filtrat mit etwa 350 ccm W. verd., diese Lsg. bei 10° bis 15° mit H_2S übersättigt, in einem Kolben auf dem Wasserbad bis zum Beginn der Ausscheidung roter prismatischer Kristalle erwärmt und der Kristallisation überlassen. Die ganze M. (blutrote Kristalle neben Molybdänsulfiden und Sulfomolybdaten) wird im zylindrischen Gefäß mit 8 bis 9 l eiskaltem W. einigemal geschüttelt und etwa 12 Stunden bei 0° stehen gelassen. Am Boden des Gefäßes setzen sich die roten Kristalle zusammen mit Molybdänsulfiden ab. Die Fl. wird abgehoben, das andere abfiltriert und so lange mit k. W. gewaschen, bis das Filtrat mit HCl kein MoS_3, sondern einen durchscheinend roten voluminösen Nd. fallen läßt. Die Kristalle werden auf dem Filter in W. von 30° bis 40° (nicht zu lange wegen Zers.!) gelöst und aus der erkalteten Lsg. durch HCl ein voluminöser rotbrauner Nd. gefällt. Man wäscht mit W., A. und CS_2, zerreibt und behandelt nochmals mit CS_2, trocknet längere Zeit bei 140° in H_2S und behandelt wiederholt mit CS_2. Krüss (*Ann.* **225**, (1884) 1). — 3. MoS_3 wird mit einer zur vollständigen Lsg. ungenügenden Menge von K_2S_2 in der Wärme einige Zeit digeriert, filtriert, mit k. W. ausgewaschen, bis das Filtrat durchscheinend rot gefällt wird, der Rückstand auf dem Filter mit W. von 30° bis 40° ausgezogen und aus dem Filtrat jener rotbraune Nd. gefällt, aus dem MoS_4 gewonnen werden kann. (Sehr geringe Ausbeute.) Krüss.

Frisch gefällt dunkelroter durchscheinender voluminöser Nd.; nach dem Trocknen graue metallglänzende grobkörnige M., die mit W. zerrieben ein zimtbraunes Pulver liefert. Berzelius. Dunkelzimtbraunes Pulver, das aus der Luft Feuchtigkeit anzieht und hierdurch etwas heller wird; bei langer Berührung mit der Luft, besonders im feuchten Zustand, oxydiert es sich teilweise. Krüss. Entwickelt für sich erhitzt etwas SO_2 und W. (daher auch bei der Analyse zu wenig S erhalten wurde), dann S und hinterläßt MoS_2. Weder kochendes W. noch Säuren zersetzen. Berzelius. Bei der

Oxydation durch Cl oder Br in alkal. Lsg. bildet sich (neben Sulfat) Molybdat. Wird durch sd. konz. H_2SO_4 zu einer rötlichgelben Fl. gelöst, die unter Abscheidung von S und Entw. von SO_2 sich allmählich hellgelb färbt. Alkalisulfide lösen in der Kälte schwer, beim Kochen leicht mit schöner roter Farbe zu Persulfomolybdaten, $R^I_2MoS_5$; aus ihnen wird durch HCl wieder MoS_4 gefällt. Krüss.

	Berechnet von Krüss	Berzelius	Krüss (Mittel)
Mo	42.86		42.74
S	57.14	56.07 bis 55.8	57.32
MoS_4	100.00		100.06

B. Molybdän, Schwefel und Wasserstoff. a) *Sulfomolybdänsäure.* H_2MoS_4. — Ist nur in *Salzen* bekannt. — MoS_3 vereinigt sich mit basischen Metallsulfiden zu *Sulfomolybdaten.* Sie enthalten auf 1 Mol. basisches Metallsulfid 1 bis 3 Mol. MoS_3. — α) Die in W. l. Verbb. erhält man: 1. Indem man durch die konz. Lsg. eines Molybdats H_2S leitet und abdampft. Bei verd. Lsg. erfolgt die Absorption langsamer. $K_2MoO_4 + 4H_2S = K_2MoS_4 + 4H_2O$. Die Fl. nimmt dabei eine gelbrote, oder bei Fe-Gehalt rotbraune Farbe an. — 2. Indem man MoS_3 in wss. Metallsulfid löst. Ist es ein Alkalimetallsulfid, so erfolgt die Lsg. unter Entw. von H_2S und in der Kälte nur langsam. Beim Kochen des MoS_2 mit einem wss. Alkali, besonders mit BaO, SrO oder CaO, und S entsteht zuerst Alkalidisulfid, dann Sulfomolybdat. — β) Die unl. Verbb. erhält man durch Fällen der l. mit den Erdalkali- und Schwermetallsalzen.

Die in W. l. Verbb. sind zum Teil kristallisierbar und dann öfters bei auffallendem Lichte grün, bei durchfallendem rot; die übrigen sind schön rot, jedoch bei Überschuß von MoS_3 dunkler und bei Fe-Gehalt braun. — Die Sulfomolybdate zers. sich ganz oder größtenteils beim Glühen unter Luftabschluß; entweder nimmt das andere Metallsulfid 1 At. S des Molybdänsulfids auf, wenn es dessen fähig ist, und es bildet sich ein Gemenge von MoS_2 und einem andern, durch W. ausziehbaren Metalldisulfid (so bei K und Na, bei welchen zugleich die Zers. der Verb., auch in heftiger Glühhitze, unvollständig bleibt); oder 1 At. S entweicht, und es hinterbleibt eine Verb. oder ein Gemenge von MoS_2 und dem andern Metallmonosulfid. — Nur die Sulfomolybdate der Alkalien und des Mg sind in W. l., und zwar mit roter, bei überschüssigem MoS_3 mit bräunlicher, bei Überschuß des andern Metallsulfids mit rotgelber Farbe. Kocht man diese Lsgg. längere Zeit bei Luftabschluß, so setzen sie, besonders bei überschüssigem MoS_3, unter H_2S-Entw. MoS_2 und eine Verb. des basischen Metallsulfids mit MoS_4 ab. An der Luft halten sich diese Lsgg. ziemlich gut in konz. Zustande und bei Überschuß von MoS_3. Im entgegengesetzten Falle oder bei Ggw. von freiem Alkali färben sie sich allmählich dunkler unter B. von Alkalithiosulfat und einer Verb. des Alkalimetallsulfids mit überschüssigem MoS_3; diese zersetzt sich dann auch, wiewohl sehr langsam, unter Absatz von MoS_3, und die darüber stehende blaue Fl. enthält Alkali, teils in Verb. mit Säuren des S, teils mit Molybdänsäure und blauem Molybdänoxyd. — Säuren schlagen aus diesen wss. Lsgg., unter Entw. von H_2S, MoS_3 nieder. — Metalloxyde, welche leicht ihren O verlieren, bilden mit den Lsgg. Alkalimolybdat und ein neues Metallsulfid, das mit dem unzersetzt bleibenden Teil des MoS_3 in Verb. tritt. Berzelius. — Über Isomorphie mit den Sulfowolframaten s. Retgers (*Z. physik. Chem.* **10**, 529; *J. B.* **1892**, 20).

b) *Persulfomolybdänsäuren.* α) H_2MoS_5. — Lsgg. von $KHMoS_5$ werden mit verd. HCl oder besser mit Essigsäure gefällt; die über dem durchscheinenden roten Nd. stehende Fl. wird abgehoben, der Nd. schnell filtriert und mit vorher abgekochtem und auf etwa 0° abgekühltem W. gewaschen,

bis das Filtrat nicht mehr sauer reagiert. Dann wird mit A., Ae., CS_2, Ae. und zuletzt einigemal mit wasserfreiem Ae. gewaschen, letzterer im Vakuumexsikkator schnell entfernt und die Substanz in der Luftleere über H_2SO_4 bis zu konstantem Gew. getrocknet. — Feucht voluminös und rotbraun, trocken braunschwarz. Verliert beim Erhitzen unter Luftabschluß allmählich 1 Mol. H_2S und geht bei 140° schließlich ganz in MoS_4 über (vgl. S. 921). Verwandelt sich beim Erhitzen an der Luft unter Feuererscheinung schnell in Molybdänsäure. — Unl. in W., A., Ae., Essigsäure. Verliert, mit konz. HCl gekocht, H_2S. Gibt mit w. konz. H_2SO_4 eine rotgelbe Fl., die sich unter Abscheidung von S und Entw. von SO_2 allmählich hellgelb färbt (vgl. bei MoS_4). L. in wss. NaOH bei geringem Erwärmen mit gelber Farbe; aus dieser Fl. kann durch HCl wieder der rote durchscheinende Nd. gefällt werden. Wird jedoch die Lsg. vorher etwas gekocht, so scheidet sich wenig S ab, und durch HCl fällt ein Gemisch von H_2MoS_5 und MoS_3. KOH wirkt langsamer ein und löst einen Teil zu einer gelblichen Fl., während der andere sich in ein gelbbraunes wl. Pulver verwandelt. Durch w. KHS entsteht $KHMoS_5$. K_2S löst schon in der Kälte zu einer dunkelbräunlichroten Fl.: $H_2MoS_5 + K_2S = K_2MoS_5 + H_2S$, beim Kochen der Lsg. tritt sofort Zers. ein; unter Entw. von H_2S scheidet sich S und MoS_3 ab. Krüss.

β) $HMoS_6$. *Hexasulfomolybdänsäure.* Konstitutionsformel $S_3Mo^{VII}.S.S.S.H$. — $NH_4MoS_6.H_2O$ (s. S. 925) wird mit 10%ig. k. wss. HCl digeriert (die schwarzen Nadeln bleiben scheinbar unverändert). Es wird dann mit W. und nach dem Trocknen auf Thon mit CS_2 gewaschen (Ausschluß von A.!) und 48 Stunden über KOH getrocknet. — Schwarze Nadeln. K. A. Hofmann (*Z. anorg. Chem.* **12**, (1896) 55).

α)		Krüss (Mittel)	β)	Berechnet	K. A. Hofmann Gefunden			
Mo	37.21	37.10	Mo	33.2	33.4	33.1	33.1	34.8
S	62.02	62.10	S	66.4	66.7			
H	0.77	0.89						
H_2MoS_5	100.00	100.09						

γ) *Persulfomolybdate.* — Pulvrig, selten kristallinisch, bald rot, bald rotgelb. Bei stärkerem Erhitzen zers. Nur die Alkalisalze sind wasserlöslich, zwar kaum in k., aber in h. W. mit tief roter Farbe, ohne beim Erkalten etwas abzusetzen; diese Lsgg. scheiden mit stärkeren Säuren unter Entw. von H_2S MoS_4 ab. Berzelius. — Die Persulfomolybdate von Berzelius erwiesen sich als Gemische dieser mit Sulfo- und Oxysulfomolybdaten. Krüss. S. ferner bei α) und β) sowie bei den einzelnen Salzen.

C. Molybdän, Schwefel und Sauerstoff. a) *Molybdänisulfate.* α) *Basisch.* — 1. Man bringt zu wss. H_2SO_4 überschüssiges $Mo(OH)_3$. — 2. Man zers. β) durch W. — 3. Man fügt zu der sauren Lsg. von γ) NH_3. — Graubraun, aufgequollen, unl. in Wasser. Berzelius.

β) *Neutral*(?). — Man reibt das trockne $Mo(OH)_3$ mit konz. H_2SO_4. — Pechschwarz, zähe. W. zers. in zurückbleibendes α) und sich lösendes γ). Berzelius.

γ) *Sauer.* — Durch Zersetzen von β) mit W. oder durch Auflösen von $Mo(OH)_3$ in wss. H_2SO_4. — Die fast schwarze Lsg. hinterläßt beim Abdampfen eine schwarze zähe nicht kristallinische M. Diese verwandelt sich bei stärkerem Erhitzen, unter Entw. von SO_3, erst in b), dann in eine blaue Verb. Die Lsg. von γ) wird im Gemische mit mehr H_2SO_4 beim Stehen purpurfarben. Berzelius.

b) *Molybdändioxydsulfat.* — Man löst Mo in h. konz. H_2SO_4 oder unter Zusatz von HNO_3 in verd. H_2SO_4; oder löst $Mo(OH)_4$ in verd. H_2SO_4; oder erhitzt HCl-saures MoO_2 mit H_2SO_4. — Trocken schwarz: färbt sich beim Abdampfen bei zu starker Wärme hellblau: l. in W. mit roter Farbe. Berzelius.

c) $Mo_2O_5.2SO_3$. — Man leitet H_2S in die sd. Lsg. von 1 T. MoO_3 in 6 T. H_2SO_4. — Olivgrüne Nadeln. Zieht an der Luft W. an. Gibt beim Erhitzen für sich MoO_3, SO_2 und SO_3; mit NaCl: MoO_2Cl_2 und MoO_2, bei weiterem durch Einw. von $Na_2S_2O_7$: $Na_2Mo_2O_7$. Löst sich in k. W. erst nach längerer

Zeit, beim Kochen in einigen Stunden. Die bei Luftabschluß dargestellte wss. Lsg. ist braun. Sie färbt sich an der Luft erst grün, dann blau, schließlich entsteht blaues Molybdänoxyd. Sie wird durch Oxydationsmittel (wie HNO_3, Chromsäure, $KMnO_4$ u. a.) unter B. von Molybdänsäure entfärbt. Mit l. Baryumsalzen findet Umsetzung statt. Bailhache (*Compt. rend.* **132**, 475; *C.-B.* **1901** I, 774).

		Bailhache
Mo_2O_5	62.963	62.42
$2SO_3$	37.037	37.50
$Mo_2O_5,2SO_3$	100.00	99.92

d) *Molybdänylmolybdänschwefelsäure.* $2MoO_2,7MoO_3,7SO_3,xH_2O$. — Darst. s. bei e, α). — Feine schwarze Kristalle. H_2SO_4 ist durch Baryumsalze nicht nachweisbar. Péchard (*Compt. rend.* **132**, 628; *C.-B.* **1901** I, 816).

e) *Molybdänschwefelsäuren.* α) *Verschiedene.* — Durch Kochen von verd. H_2SO_4 mit überschüssiger Molybdänsäure erhält man eine trübe milchige Fl., die beim Erkalten gelatiniert und hellgelbe Flocken absetzt, die sich wenig in W., nicht in A. lösen, durch letzteren jedoch grün gefärbt werden. — Die Lsg. von nicht überschüssiger Molybdänsäure in verd. H_2SO_4 ist hellgelb und trocknet zu einer zitronengelben kristallinischen, an der Luft zerfließenden, jedoch nur zum Teil in W. l. M. ein. Berzelius. — Versetzt man eine k. Lsg. von Molybdänsäure in konz. H_2SO_4 in kleinen Anteilen mit A., so entsteht eine allmählich immer intensiver werdende blaue Färbung, die durch halbstündiges Erwärmen des Gemisches auf dem Wasserbad noch zunimmt. Wird die erkaltete Fl. unter Vermeidung einer Temp.-Erhöhung mit W. verd. und mit NH_3 neutralisiert, so scheiden sich unter Entfärbung der Fl. schnell blaue Kristalle ab, die aus einem Gemisch von blauen hexagonalen Blättchen und dunkelblauen Prismen bestehen (s. bei $5NH_3,MoO_2,7MoO_3,SO_3,8H_2O$, S. 928 und bei $3NH_3,MoO_2,7MoO_3,SO_3,10H_2O$, S. 928). Läßt man die Reduktion durch A. bei 100° weiter gehen, so erhält man Lsgg., die in der Kälte durch NH_3 sofort zers. werden. Bleibt nach der Red. durch A. die Lsg. bei gewöhnlicher Temp. an der Luft stehen, so scheidet sich nach einiger Zeit $2MoO_2$, $7MoO_3,7SO_3,xH_2O$ (s. unter d)) ab. Péchard.

β) MoO_3,SO_3. — 1. Beim Abdampfen der Lsg. von Molybdänsäure in mäßig konz. H_2SO_4 werden farblose glänzende Kristalle abgeschieden. Schultz-Sellak (*Ber.* **4**, (1871) 14). Es konnten keine Kristalle erhalten werden. Anderson (*Ber. d. J. B.* **22**, (1843) 161). — 2. Man sättigt sd. h. konz. H_2SO_4 unter beständigem Umrühren mit Molybdänsäure in kleinen Portionen und läßt erkalten. Die Kristalle werden schnell mit A. und Ae. gewaschen. Muthmann (*Ann.* **238**, (1887) 108). — Kleine glänzende Kristalle, anscheinend sechsseitige Säulen. Muthmann. — Zersetzt sich leicht beim Erhitzen unter Entweichen von SO_3. — Zerfließt an der Luft (stark, Muthmann) und färbt sich (durch Staub) blau. Die wss. Lsg. trocknet in der Luftleere hornartig ein. Schultz-Sellack. Sll. in W. Die Lsg. färbt sich beim Erwärmen mit Mo sofort intensiv blau. Muthmann. Fumarin färbt sich damit zunächst violett, dann dunkelgrün. Reichwald (*Pharm. Z. Russl.* **28**; *J. B.* **1889**, 2011).

γ) $MoO_3,3SO_3,2H_2O$. — Man zers. Baryummolybdat durch überschüssige verd. H_2SO_4 und verdunstet die Lsg. (welche nach Ullik l. Molybdänsäure enthält). — Kristalle. Anderson. Diese Verb. konnte Schultz-Sellack [nach Anderson's Weise?] nicht erhalten.

		Schultz-Sellack			γ)		Anderson
	β)			MoO_3	144	34.29	32.8
MoO_2	128	57.14	55.83	$3SO_3$	240	57.14	57.3
SO_4	96	42.86	43.87	$2H_2O$	36	8.57	9.9
MoO_3,SO_3	224	100.00	99.70	$MoO_3,3SO_3,2H_2O$	420	100.00	100.0

D. Molybdän, Schwefel und Stickstoff. a) *Ammoniumsulfomolybdate.* α) $(NH_4)_2MoS_4$. *Normales.* — 1. Man sättigt wss. $(NH_4)_2MoO_4$ mit H_2S und dampft ab. — 2. Man löst Molybdänsäure in NH_4HS und dampft das frei gewordene NH_3 ab. — 3. Man löst frisch gefälltes MoS_3 in NH_4HS. — Versetzt man eine dieser Fll. mit A., so fällt die Verb. als zinnoberrotes Pulver nieder oder kristallisiert beim Erkalten in zinnoberroten Schuppen. Berzelius. — 4. 5 g $3(NH_4)_2O.7MO_3,4H_2O$ in 15 ccm W. werden mit 50 ccm NH_3, D. 0.94, versetzt. Durch Einleiten von H_2S färbt sich die Lsg. anfangs gelb, später tief rot; nach einer halben Stunde fällt plötzlich die Verb. aus. Trocknen wie bei δ). — Besonders schöne Kristalle werden erhalten durch Unterbrechung des Einleitens von H_2S, sobald die Verb. sich auszuscheiden beginnt und wenige Tage Stehenlassen. — Blutrote glänzende Kristalle mit grünem Flächenschimmer bis zu einer Länge von 2 cm. Krüss (*Ann.* **225**, (1884) 1). Rhombisch bipyramidal. a : b : c = 0.7846 : 1 : 0.5692. Dünne Tafeln von a{100}, o{111}, p{110}, q{120}, b{010}, r{011}; a{100} meist vertikal fein gestreift. (110) : (100) = 38°7′; (011) : (0$\bar{1}$1) = 59°18′; (120) : (100) = 57°29; (111) : (100) = 57°44′. Haushofer (*Z. Kryst.* **8**, (1884) 379). Vgl. a. Groth (*Chem. Kryst.* **2**, (1908) 662). S. a. Vater (*Z. Kryst.* **10**, (1885) 392). Wird nach einiger Zeit matt, dunkelviolett. Krüss. Färbt sich an der Luft dunkelbraun. Berzelius. Zers. sich bei 100° unter teilweisem Verlust von $(NH_4)_2S$. Krüss. Sll. in W., swl. in A. Die wss. Lsg. verliert bei freiwilligem Verdunsten Ammoniumsulfid und setzt zwar am Rande einige Kristalle ab, welche das Licht mit grüner Farbe reflektieren, trocknet aber größtenteils zu einer schwarzgrauen amorphen, in W. (schwierig in A.) l. M. ein. Berzelius.

		Krüss (Mittel)
NH_4	13.85	13.74
Mo	36.92	37.02
S	49.23	49.14
$(NH_4)_2MoS_4$	100.00	99.90

β) $(NH_4)_2MoS_5$. *Ammoniumpersulfomolybdat.* — Man digeriert noch feuchtes MoS_4 mit Ammoniumsulfid, das überschüssiges NH_3 enthält. NH_3 soll die Löslichkeit der Verb. in der Fl. vermindern. — Gelbes Pulver. Wird beim Trocknen an der Luft, wahrscheinlich durch Verlust von $(NH_4)_2S$, dunkelrot. Löst sich wenig mit gelber Farbe in k. W., reichlicher in h., nicht in wss. NH_3. Berzelius.

γ) $NH_4MoS_6.H_2O$. *Ammoniumhexasulfomolybdat.* — Man löst 20 g $3(NH_4)_2O.7MoO_3,4H_2O$ in 260 ccm W., fügt 20 ccm 7%ig. NH_3 zu, erhält durch vierstündiges Einleiten von H_2S eine Lsg. von $(NH_4)_2MoS_4$, die man sogleich in 300 ccm Ammoniumpolysulfidlösung (erhalten durch Sättigen von 150 ccm 7%ig. NH_3 mit H_2S, Zugeben von weiteren 150 ccm NH_3, Sättigen mit Schwefelblumen und Filtrieren) filtriert und filtriert nach acht Tagen die schwarzen Nadeln ab. Das Filtrat scheidet bei längerem Stehen oder besser auf vorsichtigen Zusatz von $^1/_5$ Vol. A. weitere Mengen der Verb. ab. Zur Reinigung wäscht man mit dem 50-fachen Gew. reinen W. von 15°, bis u. Mk. die Abwesenheit der roten Prismen des $(NH_4)_2MoS_4$ erkannt ist, dann mit A., Ae., CS_2, wieder mit A. und Ae. und trocknet über KOH. — Rabenschwarze völlig undurchsichtige glänzende mkr. Prismen, die öfter zwitterförmig zusammengelagert sind. Wasser löst wenig mit gelbbrauner Farbe, auch 96%ig. A. löst etwas, doch erhält man aus diesen Lsgg. amorphe Zersetzungsprodukte. K. A. Hofmann (*Z. anorg. Chem.* **12**, (1896) 55).

	Berechnet		Hofmann Gefunden		
NH_3	5.4	5.4			
Mo	29.6	29.6	28.9	28.7	30.0
S	59.2	59.9	59.7	60.0	
Verlust bei 100° mit PbO	5.5	6.2			
N	4.3	4.1	4.3		

δ) $(NH_4)_2MoO_2S_2$. *Ammoniumdisulfomolybdat.* — Konz. Lsgg. von Ammoniummolybdat geben mit $(NH_4)_2S$ bei niedriger Temp. bald schön goldgelbe Nadeln. Debray (*Compt. rend.* **46**, 1102; *J. B.* **1858**, 158). — 1. Beim Übersättigen einer stark ammoniakalischen, zugleich viel NH_4Cl enthaltenden Lsg. von Ammoniummolybdat mit H_2S bildeten sich einmal kleine hochrote Prismen, während die Fl. dunkel rotbraun wurde. Sie wurden mit NH_3 gewaschen und neben H_2SO_4 getrocknet. Bodenstab (*J. prakt. Chem.* **78**, 186; *J. B.* **1859**, 163). — 2. Man leitet H_2S in die auf etwa 6° abgekühlte Lsg. von 5 g $3(NH_4)_2O,7MoO_3$, $4H_2O$ in 15 ccm W., die mit 25 ccm NH_3, D. 0.96, versetzt ist. Die nach 15 bis 20 Minuten ausfallenden Nadeln werden zuerst mit k. W. und dann mit A. gewaschen und in der Luftleere getrocknet. Krüss. — Goldgelbe mkr. Kristalle von monoklinem Habitus, nach Haushofer von prismatischem oder tafelförmigem Bau. Krüss. H reduziert allmählich und kontinuierlich bis zu Mo. Molybdänoxysulfid kann so nicht gewonnen werden. Krüss u. Solereder (*Ber.* **19**, (1886) 2729). — Zl. in W. mit goldgelber Farbe, wl. in A., unl. in Ae. und CS_2. Bei längerem Liegen an der Luft färben sich die Kristalle rotgelb; ebenso beginnen ihre Lsgg. bei längerem Stehen sich unter Abscheidung lachsfarbener Flocken zu zersetzen. Krüss. Wl. in k., ll. mit rotbrauner Farbe in sd. W., unl. in gesättigter wss. Lsg. von NH_4Cl, unl. in absolutem A. Die wss. Lsg. zersetzt sich beim Kochen und scheidet dann beim Erkalten ein gelbes Pulver ab. Bodenstab. HCl fällt MoS_3, jedoch ohne Entw. von H_2S. Das rötliche Filtrat gibt mit NH_3 und KOH braune Ndd., im Überschuß unl.; Na_2HPO_4 färbt es grau, ohne merklichen Nd. Diese Lsg. scheint daher MoO_2 zu enthalten. Die wss. Lsg. scheidet mit A. schwarzbraune Kristalle ab, aber bleibt braunrot gefärbt. Bodenstab. Einw. von k. konz. H_2SO_4 auf die Kristalle sowie Ndd. mit Salzen wie beim Kaliumsalz. Krüss.

	Ber. von Krüss	Bodenstab	Krüss (Mittel)
NH_4	15.78	16.09	15.68
Mo	42.11	41.79	42.13
O	14.04		
S	28.07	28.59	27.95
$(NH_4)_2MoO_2S_2$	100.00		

ε) $NH_4HMo_2O_4S_3$. *Primäres Ammoniumpyrodisulfomolybdat.* — 1. Man versetzt eine konz. Lsg. von $3(NH_4)_2O,7MoO_3,4H_2O$ bei etwa 90° unter Schütteln tropfenweise mit NH_4HS, filtriert den nach einiger Zeit entstehenden rotgelben Nd., der auf Zusatz von NH_4Cl beim Erkalten der Fl. sich zu Flocken zusammenballt, ab, wäscht mit k. W. bis zur Entfernung des NH_4Cl, dann mit A. und CS_2, trocknet bei 40°, pulvert die rotbraune M. und zieht nochmals mit CS_2 aus. — 2. Bildet sich auch, wenn man Ammoniummolybdatlösung mit wenig H_2S versetzt und einige Zeit stehen läßt. — Feucht braungelb. Bei Luftzutritt erhitzt, zersetzt es sich. Beim Kochen mit Wasser entwickelt es H_2S. Etwas l. in W. mit gelber Farbe, unl. in A., Ae., CS_2. Verd. NaOH löst beim Erwärmen zu einer rötlichgelben Fl., die beim Erkalten (besonders auf Zusatz von NH_4Cl) viel Natriumpyrodisulfomolybdat absetzt. Verd. KOH gibt nur Spuren der K-Verb. Konz. KOH oder NaOH entzieht

beim Erhitzen S völlig und hinterläßt ein olivengrünes Molybdänoxyd, das vollständig die Eigenschaften des von Berzelius (*Pogg.* **82**, (1851) 331) beschriebenen $2MoO_2$, $15H_2O$ (S. 893) zeigt. Durch NH_3 scheint Zers. nach folgender Gleichung einzutreten: $NH_4HMo_2O_4S_3 + NH_3 = (NH_4)_2MoO_2S_2 + MoO_2S$. Durch überschüssiges Ammoniumsulfid entsteht eine dunkelrote Lsg., die nach einigem Stehen Kristalle von normalem Ammoniumsulfomolybdat absetzt: $NH_4H Mo_2O_4S_3 + 5(NH_4)_2S = 2(NH_4)_2MoS_4 + 7NH_3 + 4H_2O$. Konz. HNO_3 oxydiert stürmisch, w. konz. H_2SO_4 löst zu einer goldgelben Fl., die sich unter Entw. von SO_2 nach einiger Zeit grün und dann hellgelb färbt. Krüss (*Ann.* **225**, (1884) 1).

Bei 100° in N getrocknet		Krüss (Mittel)
NH_4	4.86	4.78
Mo	51.75	51.64
S	25.87	25.93
H_2O	2.41	2.69
O	15.11	14.96
$NH_4HMo_2O_4S_3$	100.00	100.00

b) *Ammoniummolybdänsulfite.* α) $3(NH_4)_2O,8MoO_3,2SO_2,5H_2O$. — Durch Einleiten von SO_2 in eine mäßig konz. Lsg. von $3(NH_4)_2O,7MoO_3,4H_2O$ (oder $5(NH_4)_2O,12MoO_3,7H_2O$), bis Absorption nicht mehr stattfindet. — Oktaedrische Kristalle. Wl. in k. W., ll. in w. W. Gibt beim Auflösen bedeutende Mengen SO_2 ab, Umkristallisation daher nur unter Zusatz eines Überschusses von SO_2 möglich. Rosenheim (*Z. anorg. Chem.* **7**, (1894) 176). — S. a. Verb. β).

			Rosenheim (Mittel)
$3(NH_4)_2O$	106	10.22	10.44
$8MoO_3$	576	75.48	75.18
$2SO_2$	128	8.37	8.71
$5H_2O$	90	5.93	5.67
$3(NH_4)_2O,8MoO_3,2SO_2,5H_2O$	900	100.00	100.00

β) $4(NH_4)_2O,10MoO_3,3SO_2,6H_2O$. — In eine w. Lsg. des gewöhnlichen Ammoniummolybdats von mittlerer Konz. wird SO_2 eingeleitet, das rasch absorbiert wird, bis die Fl., die anfangs farblos ist, dann schwach gelb und blau und stark sauer wird, stark nach SO_2 riecht. — Kleine farblose Kristalle. Zers. sich schon bei gewöhnlicher Temp. und riecht daher nach einiger Zeit nach SO_2. Verliert beim Erhitzen auf 440° SO_2, NH_3 und H_2O und hinterläßt MoO_3. Wl. in W.; bereits beim Erwärmen der Lsg. beginnt Zers. Péchard (*Compt. rend.* **116**, 1441; *C.-B.* **1893** II, 357).

				Péchard		
$4(NH_4)_2O$	208	10.7	10.5	10.9		
$10MoO_3$	1440	73.9	74	73.7	74	
$3SO_2$	192	9.8	10	10.1	9.9	10
$6H_2O$	108	5.6	5.4			
$4(NH_4)_2O,10MoO_3,3SO_2,6H_2O$	1948	100.0	99.9			

γ) $2(NH_4)_2O,5MoO_3,2SO_2,12H_2O$. — Eine sehr konz. mit SO_2 stark übersättigte Lsg. von Natriumparamolybdat wird mit einer kalt gesättigten Lsg. von NH_4Cl versetzt, worauf die ganze M. erstarrt. Die M. wird schnell abgesaugt und mit k. W., A. und Ae. gewaschen. (Zur Analyse sofort zu verwenden.) — Weiße lange Nadeln. Rosenheim (*Z. anorg. Chem.* **15**, (1897) 180).

	Berechnet	Rosenheim Gefunden (Mittel)
$(NH_4)_2O$	8.90	8.87
MoO_3	61.84	61.80
SO_2	10.96	10.97

c) *Ammoniummolybdänylmolybdänsulfate.* α) $3NH_3,MoO_2,7MoO_3,SO_3,10H_2O$. — 1. Darst. s. bei Molybdänschwefelsäure, S. 924. Entsteht ausschließlich, wenn die saure Fl. genau gegen Lackmus neutralisiert wird. — Dunkelblaue Prismen. Sll. in W., swl. in Ammoniumsalz-Lsgg. Sehr beständig gegen Alkalien und Alkalikarbonate. Wird durch KOH und NH_3 bei gewöhnlicher Temp. erst im Laufe einiger Tage, schnell dagegen beim Erhitzen auf 80° zers. Ein Teil des NH_3 läßt sich durch K ersetzen. Geht, in wss. Lsg. mit überschüssigem NH_3 behandelt, in β) über. Wird nur durch ganz konz. HNO_3 in der Kälte, durch verd. HNO_3 erst beim Kochen entfärbt. H_2SO_4 ist durch Ba-Salze nicht nachweisbar. Péchard.

		Péchard		
$3NH_3$	3.52	3.8	3.6	
MoO_2	8.83	8.9	9.3	8.5
$7MoO_3$	70.56	71.5	70.3	
SO_3	5.52	6.1	5.9	6.8
H_2O	11.57			
$3NH_3,MoO_2,7MoO_3,SO_3,10H_2O$	100.00			

β) $5NH_3,MoO_2,7MoO_3,SO_3,8H_2O$. — 1. Darst. s. bei Molybdänschwefelsäure, S. 924. — 2. Durch Behandeln von α) in wss. Lsg. mit überschüssigem NH_3. — Blaue hexagonale Blättchen. Eigenschaften wie bei α). Péchard.

		Péchard		
$5NH_3$	5.78	5.6	5.8	
MoO_2	8.83	8.8	8.5	8.9
$7MoO_3$	70.56	71.2	69.6	71.4
SO_3	5.52	5.6	6.1	
H_2O	9.31			
$5NH_3,MoO_2,7MoO_3,SO_3,8H_2O$	100.00			

d) *Ammoniummolybdänsulfate.* α) $(NH_4)_2O,2MoO_3,SO_3$. α[1]) *Mit 4 Mol. H_2O.* — Wie das Kaliumsalz. Weinland u. Kühl (*Z. anorg. Chem.* **54**, (1907) 259).

	Berechnet	Weinland u. Kühl Gefunden		
$(NH_4)_2O$	10.37	10.25	9.95	9.69
MoO_3	58.54	58.8	58.89	
SO_3	16.26	16.16	16.65	17.02

α[2]) *Mit 9 Mol. H_2O.* — Wie das Kaliumsalz. Weinland u. Kühl.

	Berechnet	Weinland u. Kühl Gefunden			
$(NH_4)_2O$	8.94	8.40	9.48	9.15	9.23
MoO_3	49.48	50.14	49.64	49.25	49.45
SO_3	13.75	13.92	13.54	13.85	13.68

β) $(NH_4)_2O,2MoO_3,3SO_3,10H_2O$. — Eine Lsg. von $3(NH_4)_2O,7MoO_3,4H_2O$ wird mit so viel H_2SO_4 versetzt, daß auf 1 Mol. MoO_3 5 bis 8 Mol. H_2SO_4 kommen. — Farblose zu Warzen vereinigte Nadeln. Weinland u. Kühl.

	Berechnet	Weinland u. Kühl Gefunden (Mittel)
$(NH_4)_2O$	6.84	7.18
MoO_3	37.9	37.85
SO_3	31.58	31.49

Molybdän und Selen.

A. Molybdänselenid. $MoSe_3$. — Wss. saures Ammoniummolybdat färbt sich, mit H_2Se gesättigt, dunkelbraun. Säuren fällen dann braunes $MoSe_3$, jedoch immer durch eine schmutzig blaugraue Verb. verunreinigt. Uelsmann (*Ann.* **116**, 125; *J. B.* **1860**, 92).

B. Ammoniummolybdänselenite. a) $2(NH_4)_2O,5MoO_3,SeO_2,2H_2O$. — Aus 8 T. Ammoniummolybdat und 1 T. H_2SeO_3. Vgl. b). — Weißes kristallinisches Pulver. Péchard (*Compt. rend.* **117**, (1893) 104).

b) $4(NH_4)_2O,10MoO_3,3SeO_2,4H_2O$. — Aus w. Lsg. von 4 T. des gewöhnlichen Ammoniummolybdats und 1 T. H_2SeO_3 beim Abkühlen. — Lange zu seidenartigen Büscheln vereinigte Nadeln. Gibt beim Erwärmen H_2O, NH_3 und SeO_2. Viel leichter l. in h. W. als in k. W.; unl. in A., der es in Nadeln fällt. HCl fällt aus der k. Lsg. einen gelblichen gelatinösen Nd., der aus einem sauren Ammoniummolybdänselenit besteht. Péchard.

				Péchard		
$4(NH_4)_2O$	208	10.13	10.2			9.92
$10MoO_3$	1440	70.14	70.3	70.2	69.8	
$3SeO_2$	333	16.22	16.0	16.3	16.2	
$4H_2O$	72	3.51	3.5			
$4(NH_4)_2O,10MoO_3,3SeO_2,4H_2O$	2053	100.00	100.0			

Molybdän und Fluor.

A. Molybdänfluoride. a) $MoFl_3,xH_2O$. *Wasserhaltiges Molybdäntrifluorid* (?). — Die schön purpurrote Lsg. von $Mo(OH)_3$ in wss. HFl trocknet bei mäßiger Wärme zu purpurrotem Firnis ein, der bei stärkerer Hitze braun wird und sich dann nicht mehr völlig in W. löst. Berzelius.

b) $MoFl_4,xH_2O$. *Wasserhaltiges Molybdäntetrafluorid* (?). — Die Lsg. des $Mo(OH)_4$ in wss. HFl ist rot, bei viel überschüssiger Säure fast farblos. Nach gelindem Verdunsten, wobei sie, falls kein Säureüberschuß vorhanden ist, leicht blau wird, hinterläßt sie einen schwarzen kristallinischen Rückstand (von $MoFl_4$?), der sich wieder völlig mit roter Farbe in W. löst, aber bei etwas stärkerem Erhitzen Säure verliert und dann beim Auflösen in W. $Mo(OH)_4$ hinterläßt. Berzelius.

c) $MoFl_6$. *Molybdänhexafluorid.* α) *Wasserfrei.* — Bildet sich aus $MoCl_5$ und wasserfreier HFl, sowie aus $MoCl_5$ und $SbFl_5$ und Br. — Darst. der reinen Verb. aus fein zerriebenem Mo und elementarem Fl; die unter starker Erwärmung verlaufende Rk. wird durch zeitweises Erhitzen auf 60° bis 70° unterstützt. Elementares Fl (nach Moissan durch Elektrolyse von wasserfreier HFl bei −30° bis −40° gewonnen) tritt sofort in ein etwa 40 cm langes Pt-Rohr, in dem fein zerriebenes Mo (auf aluminothermischem Weg bereitet) verteilt ist. Die am anderen Ende des Rohres befindliche Glasvorlage ist auf −70° abgekühlt. Die Dichtung geschieht durch Siegellack. Das Kondensat in der Vorlage wird zur Reinigung unter Vorsichtsmaßregeln in der Luftleere destilliert. — Unterhalb des F. +17° schneeweiße weichkristallinische Masse; bildet geschmolzen eine farblose Fl.; Kp_{760}. +35°. Mit gasförmigem NH_3 erfolgt äußerst heftige Rk. Das gebildete braune Pulver läßt sich durch Erhitzen vollständig verflüchtigen, färbt sich an feuchter Luft blau, löst sich in W. fast völlig zu einer Fl., die angesäuert $KMnO_4$ nicht entfärbt. Cl, SO_2 und Luft verhalten sich indifferent. Wird überaus leicht zu einem blauen Fluorid reduziert; es genügt der in der Luft enthaltene Staub, um den an und für sich farblosen Dampf intensiv blau zu färben, wie auch jede organische Materie, die mit dem Gas in Berührung kommt, sich blau färbt. Rk. erfolgt auch mit $AsCl_3$, $SbCl_5$, $POCl_3$, PCl_3 und mit organischen Stoffen. Mit $AsCl_3$ erhält man schwache Erwärmung, Gelbfärbung und Ausscheidung gelber Kristalle; nach einiger Zeit wird die Fl. dunkelrotbraun, wohl (wie auch bei $SbCl_5$, $POCl_3$ und PCl_3) infolge B. von $MoCl_5$. Organische Stoffe (wie Paraffin, Watte, Fließpapier,

tierische Haut und andere) wirken reduzierend und färben sich indigoblau. Den Dämpfen ausgesetzte Metalle, namentlich Fe, Pb und Cu, laufen blau an, Metalloide reagieren ebenfalls; nur Au und Pt sind beständig. J wird braun, S orange, P schwach blau; über B lagerte dicker weißer Dampf. Auf den genannten Stoffen schlägt sich ein Reduktions-Produkt nieder, das an feuchter Luft zu einer tief blauen schmierigen M. zerfließt. Löst sich farblos in viel W.; Feuchtigkeit und wenig W. zers. zu blauen Molybdänoxyden unter Wärme-Entw.; $KMnO_4$ wird durch die wss. Lsg. nicht entfärbt. Wird von Alkalien und wss. NH_3 absorbiert. Bildet mit Alkalifluoriden Doppel-Verbb. Ruff u. Eisner (*Ber.* **40**, 2926; *C.-B.* **1907** II, 443); Ruff (*Z. angew. Chem.* **20**, (1907) 1217).

		Ruff u. Eisner	
Mo	45.71	46.09	46.32
Fl	54.29	54.18	54.18
$MoFl_6$	100.00	100.27	100.50

β) *Wasserhaltig* (?). — Molybdänsäure löst sich leicht und reichlich in wss. HFl. Die farblose, sauer und unangenehm metallisch schmeckende Lsg. liefert beim Abdampfen einen gelblichen Sirup, der nichts Kristallinisches zeigt, sich in der Wärme durch hineinfallenden organischen Staub grünlich oder bläulich färbt, und sich nach dem Eintrocknen nur unvollkommen in W. löst, indem eine Verb. von Molybdänsäure mit wenig HFl oder Molybdänoxyfluorid zurückbleibt, zwar etwas l. in reinem W., aber daraus durch die erstere saure Fl. fällbar. Berzelius.

B. Molybdänoxyfluoride. a) $MoOFl_4$. *Molybdänoxytetrafluorid.* — Entsteht bei Einw. von Fl auf O-haltiges Mo. — In einer durch Kältemischung gekühlten Pt-Retorte, die $MoOCl_4$ enthält, kondensiert man wasserfreie HFl. erwärmt schließlich auf $+30^0$ und treibt nach beendeter Rk. im H_2SO_4-Bade (230^0) über. — Bei gewöhnlicher Temp. fest, weiß, sehr hygroskopisch. Färbt sich an der Luft blau und zerfließt. $D.^{20}$ 3.001. Sintert bei 96^0; F. 97^0 bis 98^0; Kp. etwa 180^0. Bildet mit W. unter Zischen eine farblose Lsg., ähnlich mit A. Beim Verdampfen der wss. Lsg. hinterbleibt MoO_3. L. in Ae. und Chloroform unter Gas-Entw. mit hellgrüner bzw. gelber Farbe. Swl. in Bzl. und CS_2, unl. in Toluol. Die organischen Lsgg. hinterlassen beim Verdampfen blaue schmierige Massen. Konz. H_2SO_4 entwickelt HFl und gibt eine farblose Lsg. Liefert mit PCl_3, $POCl_3$, $AsCl_3$, SCl_2 und mit Pyridin unter Erwärmen und zuweilen teilweiser Umsetzung braune Lösungen. Ruff u. Eisner.

	Berechnet	Ruff u. Eisner Gefunden	
Mo	51.06	50.74	
Fl	40.43	40.11	40.79

b) MoO_2Fl_2. *Molybdändioxydifluorid.* — 1. Molybdänsäure zers. Metallfluoride (bei Ggw. und bei Abschluß von Luft) (z. B. $PbFl_2$ und Kryolith, Ruff u. Eisner) unter B. von MoO_2Fl_2. Schulze (*J. prakt. Chem.* [2] **21**, (1880) 442). — 2. Aus MoO_2Cl_2 und wasserfreier HFl, ähnlich wie bei a). Durch Sublimation erhält man neben b) ein Prod. der annähernden Zus. MoO_2Fl_2,H_2O. Ruff u. Eisner. — Völlig unkristallinisches weißes Sublimat mit schwachem Stich ins Bläuliche. Verdampft bei gelindem Erhitzen. Gibt an feuchter Luft HFl und Molybdänsäure. Schulze. Kristallinisch. $D.^{19}$ 3.494. Bei 265^0 beginnt eine bei 271^0 lebhaft werdende Sublimation. Sehr hygroskopisch. L. in W. (farblos, bei sehr wenig W. vorübergehend blau), A. und Methylalkohol; swl. in Ae., Chloroform, CCl_4 und CS_2; unl. in Toluol. Aus der Lsg. in Pyridin scheidet sich beim Erkalten eine weiße mikrokristallinische Substanz ab. L. in $AsCl_3$, $SiCl_4$, SO_2Cl_2 und PCl_3; beim Erwärmen dieser Lsgg. erfolgt Rk. unter Gasent-

wicklung. Verbraucht kein $KMnO_4$ (sechswertiges Mo). Ruff u. Eisner. — Gef. 58.85, 57.83, 58.50, 57.00, 56.88, 57.13% Mo (ber. 57.83.) Schulze. Gef. 57.64% Mo, 23.14 Fl (ber. 57.83, 22.89). Ruff u. Eisner.

c) $Mo_2O_3Fl_4$. — Aus gasförmigem HFl und Molybdänsäure. Einzelheiten im Original! — Rote flache nadelähnliche Kristalle. Flüchtig. Zerfließlich. Zers. sich allmählich unter B. eines „blauen Molybdänoxyds". Greift Glas an. Unl. oder fast unl. in W.; l. in HFl zu einer farblosen Fl. — Gef. im Mittel 60.69% Mo (ber. 60.76). Smith u. Oberholtzer (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 236).

d) *Fluoroxymolybdate.* — Die *normalen Salze* bilden sich beim Auflösen der normalen Molybdate in HFl. Sie sind häufig l. in W. und kristallisierbar. In ihnen zeigt sich MoO_2Fl_2 häufig isomorph, nicht nur mit WO_2Fl_2, sondern auch mit $TaOFl_3$, $NbOFl_3$, $TiFl_4$, $SnFl_4$. Sie sind gewöhnlich luftbeständig. Viele verlieren bei vorsichtigem Glühen an der Luft Fluor völlig und hinterlassen Molybdate. Andere verlieren beim Rösten zugleich fast sämtliches Mo und hinterlassen Metalloxyd. — Es gibt auch *saure Salze*, besonders der Alkalimetalle mit 2 Mol. Alkalifluorid auf 2 Mol. MoO_2Fl_2. Bilden sich beim Auflösen der neutralen Fluoroxymolybdate oder der sauren Molybdate in HFl. Sie werden an der Luft unter Verlust von HFl undurchsichtig. Delafontaine (*Arch. phys. nat.* **30**, (1855) 240). — S. a. bei Berzelius.

C. Molybdän, Fluor und Stickstoff. C[1]. *Ammoniummolybdänfluoride.* a) NH_4MoFl_4,H_2O. — Setzt man zur roten reduzierten Lsg. von $KMoFl_4,H_2O$ in HCl Ammoniumfluorid, so fällt ein violetter Nd. aus. Aus dem Filtrat kann b) erhalten werden. — Etwas leichter l. als das Kaliumsalz; wird unter W. hydrolysiert. Rosenheim u. Braun (*Z. anorg. Chem.* **46**, (1905) 311).

b) $(NH_4)_3Mo_2Fl_9,2H_2O$. — Das noch intensiv violette Filtrat von a) liefert bei längerem Stehen über H_2SO_4 große blauviolette Kristallblätter. — Ist in wss. Lsg. stark hydrolysiert. Rosenheim u. Braun.

	a)	Rosenheim u. Braun		b)	Rosenheim u. Braun	
	Berechnet	Gefunden		Berechnet	Gefunden	
NH_4	8.7	9.2	9.0	11.9	12.2	12.6
Mo	46.2	46.2	46.5	42.4	42.4	42.5

C[2]. *Ammoniummolybdänoxyfluoride.* a) *Ammoniumfluoroxyhypomolybdate.* α) $5NH_4Fl,3MoOFl_3,H_2O$. *Hexagonales Ammoniumfluoroxyhypomolybdat.* — Durch Lösen von β) in h. HFl, Konzentrieren und Erkaltenlassen. Kristallisiert stets zusammen mit Verb. b, β). — Himmelblaue nadelförmige u. Mk. hexagonale Kriställchen. Wird durch W. zersetzt und wirkt reduzierend. Mauro (*Gazz. chim. ital.* **19**, 179; *C.-B.* **1889** I, 835).

			Mauro (Mittel)
$5NH_4$	90	12.67	12.80
3Mo	288	40.56	40.93
3O	48	6.78	
14Fl	266	37.46	35.80
H_2O	18	2.53	
$5NH_4Fl,3MoOFl_3,H_2O$	710	100.00	
$H_2O + NH_3$		20.83	20.51

β) $2NH_4Fl,MoOFl_3$. *Normales Ammoniumfluoroxyhypomolybdat.* — 1. $Mo(OH)_4$ wird in HFl gelöst, allmählich NH_3 eingegossen, bis die dunkelgrüne Farbe der Lsg. in braunrot übergegangen ist, neue HFl bis zur Grünfärbung hinzugefügt, vorsichtig eingedampft und erkalten gelassen. —

2. Durch Elektrolyse einer Lsg. von Verb. b,γ) oder von Verb. b,δ) in stark fluorwasserstoffsaurer Lsg. — Himmelblaue, bisweilen auch grüne, durchsichtige glasglänzende Tafeln. Mauro. Rhombisch bipyramidal. a : b : c = 0.4214 : 1 : 1.0200. Tafelige grüne Kristalle nach c{001} mit den Randflächen r{101}, q{012}, e{011}; an blauen Kristallen traten noch auf v{305}, n{102}, t{034}, s{121}. (001) : (011) = *45°34′; (101) : (001) = *67°33′; (011) : (101) = 74°30′; (001) : (012) = 27°1′; (121) : (010) = 52°5′; (121) : (001) = 71°28′. Ebene der optischen Achsen {100}. Scacchi (*Atti dei Linc.* [4] **4**, (1887) 478); *Z. Kryst.* **18**, (1891) 95). Vgl. a. Groth (*Chem. Kryst.* **1**, (1906) 577).

			Mauro (Mittel)
$2NH_4$	36	14.82	14.79
Mo	96	39.51	39.63
O	16	6.58	
5Fl	95	39.09	39.34
$2NH_4Fl,MoOFl_3$	243	100.00	

b) *Ammoniumfluoroxymolybdate.* α) NH_4Fl,MoO_2Fl_2. *Monoammoniumfluoroxymolybdat.* α[1]) *Wasserfrei.* — 1. Durch Auflösen von $5NH_4Fl,3MoO_2Fl_2,H_2O$ in HFl und Stehen über H_2SO_4 in einem Bleiexsikkator. Mauro (*Gazz. chim. ital.* **20**, (1890) 109; *J. B.* **1889**, 499). — 2. Durch Einw. von HFl auf $24MoO_3,P_2O_5,61H_2O$ oder ihr Ammoniumsalz. — Kleine farblose quadratische Kristalle. Aloisi (*Gazz. chim. ital.* **24** I, 523; *Atti dei Linc.* [5] **3**, 494; *J. B.* **1894**, 652). Durchsichtige farblose schwach glasglänzende, bisweilen isolierte, gewöhnlich zu Krusten vereinigte Kristalle. Mauro. Monoklin prismatisch. a : b : c = 0.6302 : 1 : 1.4255; β = 94°7′. o{111}, und ξ{66$\bar{7}$} bedingen bipyramidalen Habitus; immer vorhanden c{001}, untergeordnet m{110}, x{337}, ζ{33$\bar{7}$}, b{010}. Häufig Durchkreuzungszwillinge nach {307}. (110) : (1$\bar{1}$0) = 64°18′; (111) : (1$\bar{1}$1) = 58°31′; (001) : (110) = *86°31′; (001) : (111) = *66°27′; (00$\bar{1}$) : (66$\bar{7}$) = 69°22′; (111) : (66$\bar{7}$) = 76°44′; (66$\bar{7}$) : (6$\bar{6}$7) = 59°52′; (001) : (337) = 46°54′; (00$\bar{1}$) : (33$\bar{7}$) = 50°51′; (337) : (3$\bar{3}$7) = 45°49′; (33$\bar{7}$) : (3$\bar{3}$7) = 48°51′. Unvollkommen spaltbar nach c. Scacchi. S. a. Groth (a. a. O., 595). Wird an der Luft nach kurzer Zeit grünlich. Mauro.

	Berechnet von Mauro		Mauro			Aloisi	
NH_4	18	8.87	9.11			8.94	8.98
Mo	96	47.29	47.34	46.69	47.96	47.38	
2O	32	15.76					
3Fl	57	28.08	27.87	27.76		28.23	
NH_4Fl,MoO_2Fl_2	203	100.00					

α[2]) *Mit 1 Mol. H_2O.* — Man behandelt $2NH_4Fl,MoO_2Fl_2,H_2O$ oder saures Ammoniummolybdat mit HFl und läßt stehen. Delafontaine. — Rhombische, oft sehr dünne Prismen. Marignac. Nach den Kristallformen identisch [auch sonst?] mit $3NH_4Fl,MoO_2Fl_2$. Das zwischen Papier wohl getrocknete Salz hält sich einige Zeit in verschlossenen Gefäßen, wird aber schließlich opak. Bei Luftabschluß schnell auf Rotglut erhitzt, verflüchtigt es sich großenteils bis auf einen tief blauen oder braunen Rückstand von Molybdänoxyd. In W. löslicher als $2NH_4Fl$, MoO_2Fl_2,H_2O. — Enthält die der Formel entsprechende Menge Mo. Delafontaine (*Arch. phys. nat.* [2] **30**, 250; *J. B.* **1867**, 236).

β) $5NH_4Fl,3MoO_2Fl_2,H_2O$. *Hexagonales Ammoniumfluoroxymolybdat.* — Beim Auflösen von $2NH_4Fl,MoO_2Fl_2$ oder von $2NH_4Fl,MoO_3$ in HFl. — Spitze farblose glasglänzende, die Form sechsseitiger Prismen ohne Endfläche zeigende Kriställchen. Wird an der Luft bald undurchsichtig. Verliert bei 100° H_2O nicht völlig, bei höherer Temp. entweichen daneben NH_3 und HFl. L. in W. mit saurer Rk. Die Lsg. entwickelt beim Erwärmen HFl. Mauro.

			Mauro	
$5NH_4$	90	12.84	12.95	13.08
3Mo	288	41.08	41.03	40.99
6O	96	13.70		
11Fl	209	29.81	29.06	28.91
H_2O	18	2.57	1.63	3.83
$5NH_4Fl,3MoO_2Fl_2,H_2O$	701	100.00		

γ) $2NH_4Fl,MoO_2Fl_2$. *Normales Ammoniumfluoroxymolybdat.* γ[1]) *Wasserfrei.* — 1. Beim Verdunsten einer wss. mit HFl angesäuerten Lsg. von $2NH_4Fl,MoO_3$. Mauro (*Atti dei Linc.* [4] **4**, 481; *Gazz. chim. ital.* **18**, 120; *C.-B.* **1888**, 1056; *J. B.* **1888**, 605). — 2. In der Mutterlauge des Salzes $2NH_4Fl,MoO_3$ (c) auf S. 934). Aloisi. – Durchsichtige farblose stark glasglänzende, an der Luft anlaufende rhombische Täfelchen oder Prismen, isomorph mit dem normalen Ammoniumfluoroxywolframat und -fluoroxyniobat von Marignac; isomorph mit $2NH_4Fl,WO_2Fl_2$ und $2NH_4Fl,MoOFl_3$. Mauro. Rhombisch bipyramidal; a : b : c = 0.4207 : 1 : 0.0164. Tafelig nach c{001} mit den Randflächen c{011}, r{101}, s{121}, seltener φ{2.9.21}; auch Prismen von e mit c, r, n, s als Endflächen. (001) : (101) = *67°31′; (001) : (011) = *45°28′; (101) : (011) = 74°27′; (101) : (121) = 37°52′; (011) : (01$\bar{1}$) = 89°4′; (121) : (001) = 72°26′; (121) : (12$\bar{1}$) = 35°8′; (2.9.21) : (001) = 26°14′; (2.9.21) : (2.$\bar{9}$.21) = 46°0′. Scacchi (*Atti dei Linc.* [4] **3**, 331; *Ber.* **19**, 537; *J. B.* **1886**, 5). S. a. Groth (a. a. O., 590). Bei 100° unverändert; verliert bei höherer Temp. NH_4Fl und HFl, während MoO_3 zurückbleibt. Ll. in W., kristallisiert daraus beim Eindampfen in Tafeln. Mauro.

			Mauro
$2NH_4$	36	15.00	15.06
Mo	96	40.00	39.99
2O	32	13.33	
4Fl	76	31.67	31.02
$2NH_4Fl,MoO_2Fl_2$	240	100.00	

Gef. 60.21% MoO_3 (ber. 60). Aloisi.

γ[2]) *Mit 1 Mol. H_2O.* — Man versetzt $3(NH_4)_2O,7MoO_3,4H_2O$ mit viel NH_3, übersättigt schwach mit HFl [und dampft zum Kristallisieren ein]. — Sechsseitige und achtseitige Tafeln von etwa 1 mm Dicke, triklin, isomorph mit dem Kaliumsalz, auch mit diesem in der Ausbildung der Kristalle übereinstimmend. Marignac. Wird beim Erhitzen in einer offenen Schale teigig und entwickelt reichlich W., Molybdänfluorid und HFl; der Rückstand ist blau und oxydiert sich bei Rotglut an der Luft zu Molybdänsäure. Gibt beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 sämtliches Fl ab; der eingetrocknete Rückstand, mit NH_3 versetzt und schließlich schwach geglüht, liefert alles Mo als MoO_3. Weit löslicher als das entsprechende Kaliumsalz. – Enthält die der Formel entsprechende Menge Mo. Delafontaine.

δ) $3NH_4Fl.MoO_2Fl_2$. *Triammoniumfluoroxymolybdat.* — Durch Verdampfen einer Lsg. von $3(NH_4)_2O,7MoO_3,4H_2O$ in überschüssiger mit HFl angesäuerter Lsg. von NH_4Fl. — Farblose durchsichtige und glasglänzende rhombische Prismen. Mauro. Rhombisch bipyramidal. a : b : c = 0.5452 : 1 : 0.8767. Dünnprismatisch nach m{110}; ferner a{100}, b{010}, q{011}. (110) : (100) = *28°36′; (011) : (0$\bar{1}$1) = *82°29′; (110) : (011) = 71°36′. Spaltbar nach c{001}. Scacchi. S. a. Groth (a. a. O., 588). Hinterläßt beim Erhitzen MoO_3. L. in W. mit saurer Rk. Mauro. Ist nach der Best. der mol. elektrischen Leitfähigkeit hydrolytisch gespalten. Miolati u. Aloisi (*Atti dei Linc.* [5] **6**, 376; *J. B.* **1897**, 714).

			Mauro
$3NH_4$	54	19.49	19.42
Mo	96	34.66	34.85
2O	32	11.55	
5Fl	95	34.30	32.86
$3NH_4Fl.MoO_2Fl_2$	277	100.00	

ε) $(NH_4)_2O.NH_4Fl,MoO_2Fl_2$. *Oder* $4NH_4Fl,(NH_4)_2MoO_4.MoO_2Fl_2$. *Oktaedrisches Ammoniumfluoroxymolybdat.* — 1. Durch Verdunsten einer Lsg. von $2NH_4Fl,MoO_2Fl_2$ (s. S. 933) in NH_3 an der Luft oder über H_2SO_4. — 2. Scheidet sich aus einer Lsg. des $2NH_4Fl,MoO_3$ (s. c, α)) in Ammoniak, sowie aus den Mutterlaugen dieses Salzes, zusammen mit Ammoniumdimolybdat ab. — Kristallform wie die des entsprechenden Doppelsalzes der Wolframsäure (s. S. 753). Bis 100° unverändert, bei höherer Temp. hinterbleibt MoO_3. L. in W.; scheidet sich beim Verdampfen der Lsg. wieder unverändert ab. Mauro.

			Mauro
$3NH_4$	54	21.18	21.00
Mo	96	37.65	37.45
3O	48	18.82	
3Fl	57	22.35	21.09
$(NH_4)_2O,NH_4Fl,MoO_2Fl_2$	255	100.00	

c) *Ammoniumfluoroxypermolybdate.* α) $(NH_4)_2MoO_3Fl_2$. *Bzw.* $2NH_4Fl,MoO_3$. — Scheidet sich beim Versetzen der Lsg. von $3NH_4Fl,MoO_2Fl_2$ (s. S. 933) mit NH_3 als mikrokristallinischer weißer Nd. ab. Um meßbare Kristalle zu erlangen, löst man die Verb. in einer h. ammoniakalischen Lsg. von NH_4Fl und läßt an der Luft oder über H_2SO_4 verdunsten. Daneben Verb. b,ε) in geringer Menge. Mauro. — Durchsichtige schwach gelbliche glas- bis diamantglänzende rektanguläre Täfelchen mit zwei rhombischen Zonen; meist derartige Zwillingsverwachsung, daß anscheinend hexagonale Prismen resultieren. Mauro. Rhombisch bipyramidal. a : b : c = 0.5746 : 1 : 0.6771. Kombination eines pseudohexagonalen Prismas von m{110} u. b{010}, am Ende q{011}, c{001}. Häufig Zwillinge und Drillinge nach m. (110) : (1$\bar{1}$0) = *59°46′; (011) : (010) = *55°54′; (011) : (110) = 73°47′. Scacchi (*Atti dei Linc.* **4**, [4] (1887) 478). Vgl. a. Groth (*Chem. Kryst.* **1**, (1906) 594). Weißes in W. unl. Pulver. Aloisi. Beim Lösen in W. tritt Zers. ein. Bleibt beim Erhitzen auf 100° unverändert, bei höherer Temp. B. von MoO_3 unter Entweichen weißer Dämpfe. Mauro.

			Mauro		Aloisi	
			Kristall. Pulver	Kristalle		
$2NH_4$	36	16.51	15.95	16.34		
Mo	96	44.04	44.17	44.26	65.79	65.7
3O	48	22.02				
2Fl	38	17.43	17.44	16.58		
$(NH_4)_2MoO_3Fl_2$	218	100.00				

β) $3NH_4Fl,MoO_3Fl_2$. *Triammoniumfluoroxypermolybdat.* — Eine sehr konz. Lsg. von gewöhnlichem gut gereinigtem Ammoniummolybdat in HFl von mäßiger Konz. wird mit 4%ig. H_2O_2 verdünnt, mit NH_4Fl (etwa der doppelten wie für $Mo:3NH_4$ berechneten Menge) versetzt und auf nicht kochendem Wasserbad unter zeitweiligem Zusatz von H_2O_2 verdampft, bis beim Erkalten auf dem Platinspatel Spuren von Kristallisation sichtbar sind; dann filtriert und stehen gelassen. — Gelbe fast nadelförmige stark glänzende zerbrechliche Prismen und auch fast tafelförmige Kristalle; beides gestreifte Prismen. An der Luft leicht trübe. Wird über 100° weiß und hinterläßt beim fortgesetzten Erhitzen im Luftbad weißes MoO_3. Sll. in W. Die tiefdunkelgelben Lsgg. zersetzen sich

(im Pt-Gefäß) langsam unter Entw. von O; mit überschüssigem Ammoniumfluorid entsteht, unter geringer Entfärbung, ein weißer Nd. von $2NH_4Fl.MoO_3$. Piccini (*Z. anorg. Chem.* **1**, (1892) 51).

			Piccini (Mittel)
$3NH_4$	54	18.44	18.57
Mo	96	32.76	32.81
2O	32	10.92	
O	16	5.46	5.05
5Fl	95	32.42	32.88
$3NH_4Fl,MoO_3Fl_2$	293	100.00	
MoO_3		49.17	49.29

Molybdän und Chlor.

A. Molybdänchloride. — Werden durch Mg beim Glühen bis zu Mo reduziert. Seubert u. Schmidt (*Ann.* **267**, 218; *J. B.* **1892**, 507).

a) $MoCl_2$. *Molybdändichlorid. Bzw.* Mo_3Cl_6. α) *Wasserfrei.* — Schon von Svanberg u. Struve und von Keyser (*Bidrag till Kännedom om Molybden*, Upsala **1851**, 17) beobachtet, aber nicht genauer untersucht, von Blomstrand zuerst erkannt. — 1. Man erhitzt $MoCl_3$ in trocknem CO_2, Blomstrand (*J. prakt. Chem.* **77**, (1859) 96). $6MoCl_3 = Mo_3Cl_6 + 3MoCl_4$. Daneben entstehendes $MoCl_4$ verflüchtigt sich. Liechti u. Kempe (*Ann.* **170**, (1873) 351). Es ist möglichst reines $MoCl_3$ anzuwenden, Luftzutritt und Feuchtigkeit möglichst zu vermeiden. Bei zu schwacher Hitze bleibt unverändertes $MoCl_3$ beigemengt, bei zu starker bleibt ein grauer, von α) fast ganz freier Rückstand. Blomstrand. Daher erhitzt Blomstrand im Liebig'schen Verbrennungsofen ohne Anfachen der Kohlen. Liechti u. Kempe erhitzen im Glaser'schen Ofen zum schwachen Rotglühen und wenden einen langsamen Strom von trocknem CO_2 an, nach Bunsen aus Kreide und fast konz. H_2SO_4 erzeugt; sie verteilen das $MoCl_3$ in mehrere Porzellanschiffchen und erhalten immer in dem ersten ein unreines Prod., das vielleicht von Spuren Luft in dem CO_2 veranlaßt wird, aber durch schwaches Erwärmen mit mäßig verd. HNO_3 leicht und vollständig zu reinigen ist. — 2. Beim Erhitzen von Mo mit HgCl. Die Einw. ist selbst bei wiederholter Behandlung nicht vollständig; es entsteht gleichzeitig $MoCl_3$. Blomstrand. — 3. Bei mäßigem Erhitzen von Mo in einem Strom von mit CO_2 stark verd. Cl in geringer Menge. Blomstrand. — 4. Als Nebenprodukt bei Darst. von $MoCl_5$ in geringer Menge. Blomstrand.

Amorph, matt gelb, Blomstrand, nach dem Behandeln mit HNO_3 schwefelgelb. Liechti u. Kempe. Luftbeständig, sehr schwer flüchtig. Keyser. Blomstrand. Beim Erhitzen an der Luft gibt es weißes wolliges Sublimat, während schwarzes Oxyd zurückbleibt, das sich schließlich als MoO_3 verflüchtigt. Hinterläßt beim Glühen in H Metall. Liechti u. Kempe. Unl. in Wasser, Keyser, Blomstrand; l. in A. und Ae. ohne Veränderung. Liechti u. Kempe. Wasserstoffsäuren lösen leicht und vollständig, auch heiße konz. H_2SO_4. Blomstrand. HNO_3 löst nur Spuren, H_2SO_4 [auch verd.?] sehr leicht mit gelber Farbe. NH_3 löst anfangs, verwandelt aber beim Kochen in ein braunes stickstoffhaltiges Pulver. Liechti u. Kempe. KOH und NaOH lösen mit gelber Farbe. Beim Kochen mit sehr konz. KOH oder NaOH scheidet sich schwarzes $Mo(OH)_2$ ab. Die gelbe alkal. Lsg. scheidet bei langsamem Anziehen von CO_2 aus der Luft kristallinisches, beim Einleiten von CO_2 oder bei Zusatz von Essigsäure amorphes $Mo_3(OH)_2Cl_4$ ab. Blomstrand.

Mol.-Gew. Gef. 513, 526 (ber. für Mo_3Cl_6 501, für $MoCl_2$ 167). Wird eine Lsg. in 96 %ig. A. elektrolysiert, so scheidet sich an der Kathode unter Entw. von H reines $Mo_3(OH)_2Cl_4$ ab, anodisch bildet sich Aldehyd

und Chloräthyl. Mit Blomstrand ist demnach ein Radikal Mo_3Cl_4 anzunehmen. Muthmann u. Nagel (*Ber.* **31**, (1898) 2009). — Wirkt als dreifaches Mol. und liefert die Verb. $2KCl,3MoCl_2$. Werner (*Z. anorg. Chem.* **9**, 382; *J. B.* **1895**, 710).

			Blomstrand	Liechti u. Kempe		
3Mo	288	57.48		57.38	57.31	57.43
6Cl	213	42.52	40.12	42.42	42.46	42.21
Mo_3Cl_6	501	100.00		99.80	99.77	99.64

Das von Blomstrand untersuchte Präparat schien Spuren O zu enthalten. Die aus der alkal. Lsg. nach dem Übersättigen mit HNO_3 durch Silbersalz gefällte Menge Cl betrug 13.07 %.

β) $Mo_3Cl_6,3H_2O$. — Beim Stehen der Lsg. von α) in mäßig verd. HCl in dünnen lichtgelben Schuppen. — Unl. in Wasser. Blomstrand.

γ) $2Mo_3Cl_6,9H_2O$. — Die Lsg. von α) in h. HCl setzt beim Erkalten lange glänzende Nadeln ab, die in W. unl. (vgl. δ)) sind, an dasselbe aber etwas HCl abgeben. Behandelt man wiederholt mit h. W., so wird der Rückstand immer brauner, zuletzt dunkelbraun unter stetigem Verlust von HCl. Neben H_2SO_4 getrocknet (vgl. δ)), verlieren die Nadeln bei 100° ²/₃ des W. und HCl, bei 130° geht unter einem Gewichtsverlust von 12 % bis 13 % viel Cl als HCl fort und es hinterbleibt α) (mit Oxyd oder Oxychlorid verunreinigt), das aus HCl wieder kristallisiert. In CO_2 verliert die Verb. bei 150° etwa 14 % W. und HCl, nahe bei Glühhitze ist der Verlust nicht stärker. Liechti u. Kempe.

Neben H_2SO_4			Liechti u. Kempe			Liechti u. Kempe			
6Mo	576	49.48	49.39	49.43	50.83	49.93	49.10	49.55	49.13
12Cl	426	36.60		35.20	38.62		36.61	38.17	36.10
$9H_2O$	162	13.92							
$2Mo_3Cl_6,9H_2O$	1164	100.00							

Die Substanz schien etwas freie HCl zu enthalten. Bei der zweiten Analyse entstand durch Trocknen bei höherer Temp. Verlust von HCl. Liechti u. Kempe. Die Beobachtungen Blomstrands und Liechti u. Kempes lassen sich schwer vereinigen. Jörgensen.

δ) $Mo_3Cl_6,6H_2O$. — Durch Abdampfen der noch warmen Lsg. von α) in HCl auf dem Wasserbade. — Schön lichtgelbe feine Nadeln oder bei langsamerem Verdunsten der konz. Lsg. dünne bis zolllange Prismen. L. in W., A. und Ae. Die Lsg. in wenig W. gesteht oft deutlich kristallinisch durch B. von β). Bei mehr W. und besonders beim Erwärmen der sich trübenden Lsg. wird die Fällung durch sich abscheidendes $Mo_3(OH)_2Cl_4$ mehr oder weniger amorph. Größere Kristalle werden (wenigstens wenn sie an trockner Luft ihren Glanz einzubüßen beginnen) kaum vollständig gelöst, sondern sogleich unter starkem Aufschwellen in Schuppen von β) verwandelt. Blomstrand.

	Wahrscheinlich lufttrocken		Blomstrand
3Mo	288	47.27	45.51
6Cl	213	35.00	
$6H_2O$	108	17.73	18.17
$Mo_3Cl_6,6H_2O$	609	100.00	

b) $MoCl_3$. *Molybdäntrichlorid.* — Von Berzelius als Dichlorid beschrieben, von Blomstrand zuerst erkannt. — α) *Wasserfrei.* 1. Man leitet den Dampf von $MoCl_5$ über erhitztes Molybdän. Berzelius. So kaum homogen zu erhalten. Blomstrand. — 2. Man erhitzt von Oxychloriden freies $MoCl_5$ in trocknem und luftfreiem CO_2, indem man den Dampf durch einen sehr stark erhitzten Teil des Rohrs treibt, wobei sich b) als dicke oft kristallinische Kruste fast unmittelbar hinter der Flamme absetzt. Etwas Mo an der erhitzten Stelle erleichtert die Einw. sehr. Blomstrand. —

3. Man erhitzt $MoCl_5$ (in trocknem H, Blomstrand) schwach auf 250°. Liechti u. Kempe. Blomstrand. Bei zu starker Hitze mischt sich leicht etwas a) und c) bei. Zweckmäßig führt man das $MoCl_5$ gleich nach seiner Darst. in demselben Rohr in b) über und verteilt es so, daß etwas sich in der ersten Abteilung, die Hauptmenge in der zweiten findet; leitet dann trocknen H durch das Rohr und erhitzt dabei die zweite Abteilung nur bis zu anfangendem Verdampfen des $MoCl_5$. Dabei sublimiert etwas von letzterem in die dritte Abteilung, während der größere Teil als b) in der zweiten bleibt. Jetzt schreitet man zur Reduktion des in der dritten Abteilung befindlichen $MoCl_5$ usw. Schließlich treibt man das in der ersten in trocknem CO_2-Strom über das noch nicht ganz reine $MoCl_3$ hinweg. So wird letzteres ganz rein erhalten. Liechti u. Kempe. — 4. Bei der elektrolytischen Reduktion einer Lsg. von MoO_3 in HCl mit Hg-Kathode und $D_{qdm} = 1$ bis 2 Amp. entsteht eine Lsg. von b). Chilesotti (*Atti dei Linc.* [5] **12** II, 22, 67; *C.-B.* **1903** II, 652). — Über im wesentlichen (2). (3) und (4) gleichende Methoden s. Rosenheim u. Braun (*Z. anorg. Chem.* **46**, (1905) 311).

Dunkelrot. Berzelius. Mehr oder minder dunkelkupferrot. Nach (1) hart, zusammengebacken, amorph, nach (2) halbkristallinisch, zuweilen eine aus Afterkristallen nach $MoCl_5$ zusammengewebte Kruste; nach (3) dünne leicht abzuschälende Häutchen, Blomstrand, oder dem roten P täuschend ähnlich. Liechti u. Kempe. In einem lufthaltigen, in eine feine Spitze ausgezogenen Rohr sublimiert es als dunkelziegelrote verworren kristallinische M., jedoch bildet sich dabei leicht etwas $MoCl_5$. Gibt beim Glühen in luftleerem Raum ein dunkelgrünes in W. l. Sublimat, Berzelius, vielleicht von $MoCl_5$. Blomstrand. Zers. sich bei schwachem Rotglühen in CO_2 in a) und c). Luftbeständig, Liechti u. Kempe; hält sich, getrocknet, einige Tage an der Luft, beginnt aber dann wieder, etwas HCl abzugeben und beim Eintragen in W. sich mit brauner Farbe teilweise zu lösen. Rosenheim u. Braun. Liefert beim Erhitzen an der Luft zuerst weißes wolliges Sublimat, dann wenig braunrote, schließlich prachtvoll dunkelblaue Dämpfe, während a) in unreinem Zustande zurückbleibt. Liechti u. Kempe. Verhalten im Ammoniak-Strom s. besonders bei $Mo_2(NH_2)_3Cl_3$ (S. 943) und Mo_3N_2 (S. 910). Rosenheim u. Braun. — Löst sich nicht in W., Berzelius, wenn rein. Rosenheim u. Braun (s. oben). Beim Kochen mit W. wird es allmählich unter Bräunung der Fl. zersetzt. NaOH fällt dann aus der Lsg. braunes $Mo(OH)_3$. Liechti u. Kempe. Alkalien zersetzen unter Abscheidung von reinem $Mo(OH)_3$, Berzelius; NH_3 in der Kälte erst nach längerer Zeit, Blomstrand, beim Erhitzen lebhaft unter Abscheidung eines braunschwarzen stickstoffhaltigen Pulvers. Liechti u. Kempe. HCl löst nicht, Berzelius, selbst nicht beim Kochen, Liechti u. Kempe, nicht ohne anhaltende Mitwirkung der Luft. Blomstrand. HNO_3 löst besonders beim Kochen leicht. Konz. H_2SO_4 löst mit schön blauer Farbe, die beim Erhitzen smaragdgrün wird. Setzt man der blauen Lsg. W. so vorsichtig zu, daß es sich mit der Lsg. nur langsam mischt, so wird die Berührungszone braungelb, die H_2SO_4 dann allmählich grün. Liechti u. Kempe.

	Ber. von Rosenheim u. Braun	Blomstrand (Mittel)	Liechti u. Kempe (Mittel)	Rosenheim u. Braun			
Mo	47.4		47.37	45.8	47.5	47.0	46.2
Cl	52.6	51.98	52.78	51.9	51.5	51.7	52.1
$MoCl_3$	100.0		100.15	97.7	99.0	98.7	98.3

β) *Wasserhaltig.* — Man sättigt HCl mit $Mo(OH)_3$. Die sehr dunkelbraune Lsg. hinterläßt beim Abdampfen eine schwarze, zuerst zähe, dann rissige M., die wieder größtenteils in W. l. ist, aber bei weiterem Trocknen in der Luftleere zu einem schwarzen pulvrigen in W. unl. Oxychlorid wird. Berzelius. Blomstrand.

c) $MoCl_4$. *Molybdäntetrachlorid.* α) *Wasserfrei.* — $MoCl_3$ zersetzt sich beim Erhitzen in einem langsamen CO_2-Strom [s. Verb. a)] in a) und c), welches

letztere als intensiv gelber Dampf vom CO_2 sehr weit fortgerissen wird, daher das Ende des schwer schmelzbaren Rohrs in eine etwas weitere, sehr lange Röhre einzuschieben und mit Kautschuk zu verbinden ist. — Braunes undeutlich kristallinisches Pulver. Ebenso empfindlich gegen Luft wie d). Verändert sich selbst in trocknem CO_2. In einem mit solchem gefüllten zugeschmolzenen Rohr bildet es im Sonnenlichte wenig hellbraunes Sublimat, das beim Erhitzen braunrote Dämpfe ausstößt und einen weißen Körper hinterläßt. Beim Erhitzen im geschlossenen Rohre gibt es, ohne zu schmelzen, braunrote Dämpfe, die sich zu leicht schmelzbarem dunklem Sublimate verdichten, und hinterläßt einen braunen nicht schmelzenden Rückstand, der bei stärkerem Erhitzen blauen Dampf [vgl. b)] und ein gelblichweißes Sublimat (von a)?) bildet. Daher vielleicht: $2MoCl_4 = MoCl_5 + MoCl_3$ und $2MoCl_3 = MoCl_4 + MoCl_2$. Beim Erhitzen im offenen Röhrchen entsteht durch Einw. von Feuchtigkeit und O der Luft ein gelblichweißes Sublimat, aus MoO_3, 2HCl (wollige Flocken) und MoO_2Cl_2 (Flitterchen) bestehend, während Cl und HCl entweichen. — Zischt beim Zusammenbringen mit wenig W. und löst sich auch in mehr W. nur teilweise mit brauner Farbe. A. und Ae. lösen nur teilweise, jener mit brauner, dieser mit rotbrauner Farbe. — Zischt mit konz. HCl und löst sich auch beim Kochen nur wenig. Löst sich unter Zischen in konz. H_2SO_4 blaugrün unter Entw. von HCl. Verdünnen mit W. färbt die Lsg. gelbbraun. Konz. HNO_3 löst gelblich. Liechti u. Kempe.

			Liechti u. Kempe	
Mo	96	40.33	40.40	
4Cl	142	59.67	59.62	59.85
$MoCl_4$	238	100.00	100.02	

β) *Wasserhaltig.* — Man löst $Mo(OH)_4$ in HCl. — Sättigt man diese vollständig mit $Mo(OH)_4$, so hinterläßt die Lsg. bei freiwilligem Verdunsten eine dunkle amorphe sich leicht bläuende in W. ll. Masse. Berzelius.

d) $MoCl_5$. *Molybdänpentachlorid.* — Von Berzelius und Blomstrand für $MoCl_4$ gehalten, von Debray zuerst erkannt. — 1. Bei gelindem Erhitzen (in der Kälte findet keine Einw. statt) von reinem Mo in trocknem luftfreien Cl bildet sich, unter bald vorübergehender Feuererscheinnng, ein sehr dunkelroter Dampf, der sich schnell zu einer schwarzgrauen Kristallmasse verdichtet. Berzelius. Liechti u. Kempe bringen einige Porzellanschiffchen mit Mo in eine lange, 20 bis 25 mm weite, stellenweise federkieldick ausgezogene Glasröhre, trocknen in trocknem HCl vollständig aus und erhitzen das Mo, solange wolliges Sublimat von MoO_3,2HCl entsteht, das durch gelindes Erhitzen leicht zu entfernen ist. Nach dem Erkalten der mit HCl gefüllten Röhre leiten sie wenigstens eine Stunde trocknes Cl hindurch, erhitzen dann das Mo gelinde und treiben schließlich das dicht hinter dem Schiffchen sich absetzende $MoCl_5$ durch mäßiges Erhitzen im Cl-Strome in die verschiedenen Abteilungen des Rohrs, die dann zugeschmolzen werden. Debray destilliert im trocknen CO_2-Strome, um überschüssiges Cl zu entfernen. Beim Erhitzen von fein verteiltem, mit Zuckerkohle gemischtem Mo mit Chlor. Smith u. Burr (*J. Am. Chem. Soc.* **16**, 577; *J. B.* **1894**, 650). — 2. Man erhitzt ein Gemenge von MoO_2 und Kohle stark in trocknem luftfreien Cl; bei schwächerer Hitze entstehen hauptsächlich Oxychloride. Blomstrand. — 3. Man erhitzt MoS_2 gelinde in trocknem luftfreien Cl; das sich bildende Schwefelchlorid läßt sich sehr leicht entfernen. Blomstrand. — Schwarzgraue metallglänzende dem J sehr ähnliche Kristalle. Berzelius. Zuweilen, z. B. beim Sublimieren in CO_2, sehr feine durchscheinende braune Nadeln. Blomstrand. Rein schwarz. Liechti u. Kempe. Die von Debray beobachtete dunkelgrüne Farbe beruht nach Liechti u. Kempe auf geringer Beimischung von Blomstrands grünem Oxychlorid (s. u.). — Schm. sehr leicht, Berzelius, bei 194°, Debray (*Compt. rend.* **66**, (1868) 732), und erstarrt beim Erkalten (strahlig, Liechti u. Kempe) kristallinisch. Berzelius. Siedet bei 268°, Debray, und

bildet einen tief dunkelroten Dampf. Berzelius; Debray. DD. (bei 350°), 9.40 bis 9.53. Debray. Vgl. a. Rieth (*Ber.* **3**, (1870) 668). In Cl, Liechti u. Kempe, und CO_2, Debray, unzersetzt sublimierbar. Starke Hitze bewirkt teilweises Zerfallen, wie es scheint, auch in Chlor. Blomstrand. Beim Aufbewahren in lufthaltigen Gefäßen entsteht MoO_2Cl_2, Berzelius; auch beim Erhitzen an der Luft. Liechti u. Kempe. An feuchter Luft raucht es. Berzelius, wird sehr rasch blaugrün, Liechti u. Kempe, und zerfließt zu einer schwarzen, dann blaugrünen, grüngelben, tief dunkelroten, rostfarbenen, schließlich gelben, Berzelius, allmählich zu einer braunen Fl. Liechti u. Kempe. Die konz. Lsg. hält sich an der Luft ziemlich gut und hinterläßt beim Abdampfen [wasserhaltiges?] schwarzes $MoCl_5$, die verd. färbt sich an der Luft durch Oxydation erst grün, dann blau. Berzelius. — L. in W. mit heftiger, bis zum Kochen gehender Wärme-Entw., Berzelius, jedoch ohne Gas-Entw., zu einer grünen oder blauen Fl. Debray. Liefert mit wenig W. unter Zischen eine braune, mit mehr eine farblose Lsg. Liechti u. Kempe. Wird beim Lösen in W. gespalten in $MoCl_4$ und MoO_3. Die stark saure Lsg. gibt durch Oxydation an der Luft blaues Oxyd. Guichard (*Bull. soc. chim.* [3] **25**, 188; *C.-B.* **1901** I. 665). Aus der Lsg. fällt NH_3 rostbraunes $Mo(OH)_4$, das Filtrat enthält aber viel Molybdänsäure. Debray. — Wenig abs. A. löst ohne Zischen zur prachtvoll dunkelgrünen, allmählich durch Wasseranziehung sich bräunenden Fl. Abs. Ae. löst ohne Zischen mit grüner Farbe. Liechti u. Kempe. Bildet mit wasserfreier HFl ein bei gewöhnlicher Temp. gasförmiges Fluorid, das zugleich mit HCl entweicht und ähnliche Eigenschaften wie das Wolframhexafluorid besitzt. Ruff u. Eisner (*Ber.* **38**, 747; *C.-B.* **1905** I, 859). HCl löst unter heftiger Entw. von Wärme und HCl-Gas mit smaragdgrüner Farbe. Letztere Lsg. wird durch W. dunkelbraun, dann orangerot und gelb. HNO_3 löst farblos, konz. H_2SO_4 mit blaugrüner, allmählich braun und gelb werdender Farbe. Liechti u. Kempe. — Vereinigt sich mit NH_4Cl, nicht mit KCl oder NaCl. Berzelius.

			Blomstrand	Debray	Liechti u. Kempe	
Mo	96	35.1		35 bis 35.2	35.25	35.06
5Cl	177.5	64.9	60.72		64.80	63.84
$MoCl_5$	273.5	100.0			100.05	99.90

e) $MoCl_6$. *Molybdänhexachlorid.* — Wurde von Smith u. Burr (*J. Am. Chem. Soc.* **16**, 577; *J. B.* **1894**, 650) darzustellen versucht.

B. Molybdän, Chlor und Sauerstoff. B[1]) *Molybdänoxychloride.* a) $Mo_3O_3Cl_7$. — Beim Erhitzen von e) in H als Hauptprodukt neben metallischem Mo, MoO_2Cl_2 und $MoCl_2$ nach $6MoOCl_4 + 5H_2 = 3Mo_3O_3Cl_7 + 10HCl$. Der dunkelviolette nadelförmig kristallisierte Körper (Gemenge von $Mo_3O_3Cl_7$ und $MoOCl_4$) wird mit W. behandelt, das $MoCl_4$ zers. — Braunrote nadelförmige Kristalle. Beim Erhitzen an der Luft leicht und ohne vorheriges Schmelzen flüchtig. Wl. in HCl; zll. in HNO_3 und Alkalien farblos. Püttbach (*Ann.* **201**, 123; *J. B.* **1880**, 337).

			Püttbach (Mittel)
Mo	288	49.27	49.42
O	48	8.22	8.08
Cl	248.5	42.51	42.41
$Mo_3O_3Cl_7$	584.5	100.00	99.91

b) $MoOCl_3$. *Grünes Molybdänoxychlorid. Oder* $Mo_9O_8Cl_{32}$ (*bzw.* $Mo_3O_8,2Mo_3Cl_{16}$). *Molybdänylchlorid.* — Nach Klason (*Ber.* **34**, 148; *C.-B.* **1901** I, 559) $MoOCl_3$, nach Blomstrand $Mo_9O_8Cl_{32}$, nach Nordenskjöld (*Ber.* **34**, (1901) 1572) ein

Mischkristall von MoO_2Cl_2 und $MoCl_5$. — 1. Bei Einw. von Cl auf ein inniges Gemenge von MoO_2 und C bei der mäßigen Hitze einer einfachen A.-Lampe. Anfangs bildet sich nur h, α), bei etwas stärkerer Hitze wird das Gas immer farbiger und setzt kristallinische Oxychloride ab, welche entfernt werden. Erst wenn das Gas eine Weile rein blutrot erschienen ist, und wenn beim Erkalten keine deutlichen Kristalle auftreten, wird das Prod., jedoch als noch unreines b), aufgefangen. Durch wiederholtes Sublimieren bei sehr gelinder Hitze trennt man es leicht von A, d), das eben so wie A, c) weniger flüchtig ist. Die zuerst entstehenden Oxychloride, besonders d) lassen sich, wenn sie einmal erzeugt sind, wegen fast gleicher Flüchtigkeit, schwierig entfernen. — 2. Beim Überleiten von Cl über nicht vollständig reduziertes, aber doch graues Mo, neben A, d). So am leichtesten rein erhalten. — Dunkelgrüne verworrene Kristallbüschel oder (bei stärkerer Hitze gebildet) lichtgrüne prächtig metallglänzende Schuppen. Schmilzt und verdampft schon unter 100°. Die geschmolzene und wieder erstarrte Verb. ist dem PCl_5 sehr ähnlich, zeigt jedoch schönen grünen Metallschimmer. Kleinere Tropfen erstarren zu moosähnlichen Verzweigungen. Im zugeschmolzenen Rohr haltbar, außer im direkten Sonnenlicht, in dem dünne Schichten rötlich werden. Zerfließt schnell an der Luft mit blauer Farbe. Bei sehr allmählichem Luftzutritt sublimiert etwas h, β), während das übrige zum blauen Sirup zerfließt. Der Dampf ist dunkelrotbraun. Bei gelinder Hitze läßt es sich auch in H sublimieren, bei stärkerer Hitze zers. es sich. — W. wirkt fast so heftig wie auf A, d). Dabei löst äußerst wenig W. vollständig mit grüner Farbe, ein einziges Tröpfchen Wasser im Überschuß färbt blau, mehr W. erzeugt einen starken blauen Nd., der durch NH_3 rostgelb wird. Blomstrand (*J. prakt. Chem.* **71**, (1857) 460). Über Einw. von Äthylamin auf Molybdänylchlorid s. Fleck u. Smith (*Z. anorg. Chem.* **7**, (1894) 351). — Die Isolation gelingt nicht. Nordenskjöld. S. a. bei a), f) und B², d).

					Blomstrand					
9Mo	864	40.60		39.47	38.95					
8O	128	53.38	53.77	52.06	54.85	55.49	53.81	54.60	55.01	55.32
32Cl	1136	6.02								
$Mo_9O_8Cl_{32}$	2128	100.00								

Die drei letzten Analysen, welche sich auf nach (2) dargestelltes und wahrscheinlich reineres Präparat beziehen, entsprechen besser der einfacheren Formel $MoOCl_4$ (ber. 37.80% Mo, 55.91 Cl); mit dieser scheint jedoch die Zers. durch W. nicht vereinbar. Jörgensen.

c) $Mo_2O_3Cl_4$. — 1. Darst. s. bei e). — 2. Kann entstehen aus einem Gemenge von MoO_2Cl_2 und $MoOCl_4$ unter Abscheidung von Cl im CO_2-Strom. — Braun. Püttbach. S. bei e).

			Püttbach (Mittel)
Mo	192	50.26	50.07
O	48	12.57	12.53
Cl	142	37.17	37.39
$Mo_2O_3Cl_4$	382	100.00	99.99

d) $Mo_2O_3Cl_5$. *Bzw.* $MoOCl_3$,MoO_2Cl_2. *Braunes Oxychlorid.* — Man erhitzt Mo_2O_3 in trocknem Cl, entfernt die anfangs entstehende Verb. h) und reinigt das sich später verdichtende farbige Prod. durch Sublimieren in H möglichst. — Äußerst langsam sublimiert, bildet es verhältnismäßig große dicke nach allen Richtungen gut ausgebildete durchscheinende braune bis dunkelschwarzbraune Kristalle (anscheinend rhombische Prismen mit den basischen und diagonalen Endflächen). Kleinere Tropfen erstarren deutlich kristallinisch und scharfwinklig. Schmilzt leicht. Der Dampf ist dunkelrotbraun. — Beim Erhitzen unter Luftzutritt wird leicht h, β), später h, α) gebildet. — Zerfließt an feuchter

Luft zur blauen Fl. L. in W., anfangs rein weiß, dann zu einer grünen, schließlich blauen Fl. Viel Wasser erzeugt einen blauen Nd., jedoch weniger als bei b), der sich gegen NH_3 dem aus b) entstandenen ähnlich verhält. Blomstrand.

				Blomstrand		
2Mo	192	45.98	45.39	45.66		46.09
3O	48	11.50				
5Cl	177.5	42.52		41.32	43.00	41.70
$Mo_2O_3Cl_5$	417.5	100.00				

e) $MoOCl_4$. *Molybdänoxytetrachlorid.* — 1. Durch Einw. von $MoCl_5$ auf MoO_2Cl_2. Hässelbarth bei Püttbach (*Ann.* **201**, 123; *J. B.* **1880**, 337). — 2. Man setzt entsprechende Mengen von Mo und von MoO_2, beide getrennt in geeignet ausgezogener Röhre, einem Chlorstrom aus. Das Glas berührt zuerst das Metall, das entstandene $MoCl_5$ sublimiert man dann über das MoO_2, das seinerseits in MoO_2Cl_2 übergeht, hinweg und erhält schließlich $MoOCl_4$. Nebenher bildet sich $Mo_2O_3Cl_4$ als braunes leicht flüchtiges Sublimat. Püttbach (*Ann.* **201**, 123; *J. B.* **1880**, 337). — Grünes (kristallinisches, Hässelbarth) Sublimat; zieht an der Luft W. an und bedeckt sich mit einer roten Schicht. — Gef. 37.89% Mo, 56.28 Cl (ber. 37.79, 55.91). Püttbach.

f) $Mo_2O_3Cl_6$. *Violettes Oxychlorid.* — 1. Bildet sich, jedoch nicht immer, gleichzeitig mit b) und ist wegen seiner Schwerflüchtigkeit leicht von gleichzeitig entstehenden Verbb. zu trennen. Blomstrand. — 2. Beim Hin- und Hersublimieren von $MoOCl_4$ im CO_2-Strom. Püttbach. — Ausgezeichnet kristallinisch, auch die dünnsten Schichten zeigen bei Vergrößerung deutliche wohl ausgebildete dunkelviolette rubinrot durchscheinende Prismen. Blomstrand. Glänzend, schwarzviolett, kristallisiert. In trockener Luft ziemlich beständig, überzieht sich erst nach längerer Zeit mit einer roten Schicht, nicht flüchtig. Püttbach. Verflüchtigt sich schwer, ohne vorher zu schmelzen. Bei wiederholtem Sublimieren entstehen Rosetten von langen zinnoberroten Nadeln, vielleicht von unveränderter Zus. Blomstrand. Geht beim Erhitzen an der Luft in MoO_2Cl_2 über. Püttbach. — Zerfließt anfangs (allmählich, Püttbach) in feuchter Luft, wird dann unter Trübung weiß und trocknet zuletzt ein. W. löst anfangs unter sehr schwacher Wärme-Entw. und scheidet dann einen weißen Nd. ab, der sich in mehr W. zur farblosen, zuweilen bei Ggw. von $MoCl_5$ bläulichen, Fl. leicht auflöst. Blomstrand. Farblos l. in W. und Säuren. Püttbach.

		Berechnet von Püttbach	Blomstrand			Püttbach (Mittel)
Mo	192	42.38	42.33	41.35	42.36	42.46
O	48	10.60				10.45
Cl	213	47.02	48.89	47.19	48.09	47.08
$Mo_2O_3Cl_6$	453	100.00				99.99

Die Formel $MoOCl_3$ fordert 43.94% Mo und 48.74 Cl, scheint aber mit der Farblosigkeit der wss. Lsg. kaum vereinbar. Jörgensen. — S. bei a) und B[3].

g) $Mo_3O_5Cl_8$. — Entsteht beim stärkeren Erhitzen von $Mo_2O_3Cl_6$ in CO_2 unter gleichzeitiger B. von e) und h). — Rote strahlenförmig gruppierte Nadeln, an der Luft beständig, unl. in HCl und k. H_2SO_4, l. in h. H_2SO_4 und NH_3. Püttbach.

			Püttbach (Mittel)
Mo	288	44.17	44.28
O	80	12.27	12.64
Cl	284	43.56	43.08
$Mo_3O_5Cl_8$	652	100.00	100.00

h) MoO_2Cl_2. *Weißgelbes Molybdänoxychlorid.* α) *Amorph(?).* — Früher für $MoCl_6$ gehalten, von H. Rose zuerst erkannt. — 1. Sublimiert beim Überleiten von trocknem Cl über erwärmtes trocknes (durch H aus MoO_3 dargestelltes, H. Rose) MoO_2. Berzelius. — 2. Man dampft Molybdänsäure mit H_2SO_4 und K_2SO_4 in einer Retorte ab, bis keine H_2SO_4 mehr entweicht, bringt NaCl hinzu und erhitzt bis zur Sublimation. Die so erhaltene Verb. ist bräunlich, auch mischt sich schließlich $MoCl_5$ [oder d)] bei. Eine Lsg. von Molybdänsäure in konz. H_2SO_4 gibt bei der Dest. mit NaCl kein Oxychlorid, sondern zuerst HCl, dann H_2SO_4, die sehr wenig Molybdänsäure enthält. H. Rose. — 3. Entsteht als letztes Oxydationsprodukt beim Erhitzen eines Molybdänchlorids oder -Oxychlorids bei Ggw. von O; an feuchter Luft zuweilen schon in der Kälte. Blomstrand. — Gelbweiße zarte Kristallschuppen, Berzelius, schön glänzende Blätter, die auch bei starker Vergrößerung keine Kristallform erkennen lassen. Svanberg u. Struve (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **1848**, 75). Bildet bei schneller Sublimation dünne voluminöse Blätter; wenn es allmählich auf heißen Teilen der Röhre sich absetzt, unregelmäßige Fäden oder moosähnliche lange Verzweigungen, in jedem Falle gänzlich amorph. Bei Ggw. der kleinsten Menge von A,c) oder B^1,d) braunrötlich. Von scharfem herbem bitterem und säuerlichem Geschmack. Blomstrand. Verflüchtigt sich (leicht, Blomstrand), ohne zu schmelzen, Berzelius; nur im zugeschmolzenen Rohr schm. es bei starker Hitze zu einer farblosen (oder bei Ggw. von Spuren von d) rosenroten) Flüssigkeit. Blomstrand. — Sll. in W., Berzelius, zur farblosen (jedoch bei nicht ganz reiner Substanz opalisierenden, Svanberg u. Struve), bei Ggw. der kleinsten Menge von f) oder d) bläulichen Flüssigkeit. Blomstrand. $MoO_2Cl_2 + H_2O = MoO_3 + 2HCl$. — L. in Alkohol. Berzelius.

			H. Rose	Svanberg u. Struve		Blomstrand
Mo	96	48.24	48.22			48.00
2O	32	16.08				
2Cl	71	35.68	34.30	35.00	34.62	35.39
MoO_2Cl_2	199	100.00				

β) *Kristallinisch.* — Bildet sich 1. aus der braunen Verb. d) bei wiederholtem Sublimieren bei unvollkommenem Luftabschluß; 2. neben d) und α), wo diese Verbb. beide auftreten. In beiden Fällen werden fast quadratische, sehr dünne durchscheinende Tafeln erhalten, von blasser, durch Spuren d) rötlicher Farbe. — Erhitzt man ein zufällig oder absichtlich dargestelltes Gemenge von d) und α) gelinde, bis alles Schmelzbare entfernt ist, und sublimiert den graubraunen Rückstand, so werden honiggelbe kaum durchscheinende größere und dickere Kristalle erhalten, die, wenn sie rein sind, bei nochmaligem Sublimieren in α) übergehen. Blomstrand.

			Blomstrand	
Mo	96	48.24		47.35
2O	32	16.08		
2Cl	71	35.68	35.52	35.57
MoO_2Cl_2	199	100.00		

B^2. *Molybdänhydroxychloride.* a) $Mo_3(OH)_2Cl_4$. α) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Wird aus der alkal. Lsg. von Mo_3Cl_6 (S. 935) durch Essigsäure gefällt. — Lichtgelb, amorph. Unl. in W. und in A., sll. in stärkeren Säuren, wenn es frisch gefällt und mit k. W. ausgewaschen ist. Nach dem Auswaschen mit w. W. ist es weniger l. in Säuren. Ist es durch Erhitzen der Lsg. in H_2SO_4 oder HNO_3 als dichteres dunkler gelbes körniges Pulver gefällt, so löst es sich nicht in Säuren, auch nicht in konz. H_2SO_4 oder rauchender HNO_3. Blomstrand (*J. prakt. Chem.* **77**, (1859) 100).

β) *Mit 8 Mol. H_2O.* — Wird wie die Bromverb. aus Mo_3Cl_6, aber schwieriger kristallinisch erhalten, da es aus der alkal. Lsg. an der Luft oftmals schleimig amorph [als α)?] niederfällt. — Die Kristalle sind ganz klein, lichtgelb, von starkem Glanz, besonders aus der ammoniakalischen Lsg. des Mo_3Cl_6 scheiden sie sich auch ohne Luftzutritt, zuweilen auch ohne Erwärmen, schön ausgebildet ab. Blomstrand. — S. a. Muthmann u. Nagel (*Ber.* **31**, (1898) 2009).

b) $MoO(OH)Cl_3.7H_2O$. *Trichlormolybdänsäure.* — 1. Das frisch dargestellte wasserfreie $MoO_3.2HCl$ wird mit wenig rauchender HCl zu einem Brei angerührt; unter Erwärmung und Entw. von HCl erstarrt die M. kristallinisch. — 2. Eine Lsg. von $MoO_3.2HCl$ in rauchender HCl wird mit HCl-Gas gesättigt und über H_2SO_4 verdunsten gelassen. — 3. Die Abscheidung der Verb. wurde auch beobachtet aus Lsgg., die in der Absicht, ein Calcium- oder Magnesiumsalz darzustellen, mit dem betreffenden Chlorid versetzt waren. — 4. Gelegentlich aus Lsgg., die zwecks Darst. der sauren chlorierten Molybdate nur mit sehr wenig Alkalichlorid versetzt worden waren, neben solchen sauren Salzen. — Nach (1) Blättchen, nach (2) schwach grün gefärbte flache Prismen, nach (3) in größeren Kristallen. Sehr hygroskopisch, verwittert über H_2SO_4, verliert dabei aber auch HCl. L. in W. ohne Abscheidung von Molybdänsäure. Konstitutionsformel $\begin{matrix}Cl_2\\O\end{matrix}\!\!>\!Mo\!<\!\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}.7H_2O$. Weinland u. Knöll (*Z. anorg. Chem.* **44**, (1905) 81).

		Weinland u. Knöll			
Mo	26.56	27.4	27.4	26.8	26.8
O	6.64				
Cl	29.42	28.4	29.2	29.0	28.4
H_2O	37.38				37.0
$MoO(OH)Cl_3,7H_2O$	100.00				

c) $MoO_3.2HCl$. — *Vielleicht:* $MoO(OH)_2Cl_2$. — Man leitet HCl-Gas bei 150° bis 200° über MoO_3. Debray (*Compt. rend.* **46**, (1858) 1101). S. a. Vandenberghe (*Z. anorg. Chem.* **10**, (1895) 47). — Weiß, kristallinisch, sehr flüchtig. Zers. sich beim Erhitzen in HCl und MoO_3 und läßt sich nur in HCl unzersetzt sublimieren. Sll. in W. Die wss. Lsg. hinterläßt beim Abdampfen amorphe Molybdänsäure. Debray. S. a. Smith u. Oberholtzer (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 266). — Über Mol.-Gew.- und DD.-Bestimmungen s. bei Vandenberghe. — Theoretisches zu $\left(Mo\begin{matrix}O_3\\Cl_2\end{matrix}\right)H_2$ bei Werner (*Z. anorg. Chem.* **9**, 382; *J. B.* **1895**, 710).

B³. *Molybdänoxychlorid-Chlorwasserstoffsäure.* $MoOCl_3.2HCl$. — Entsteht in Lsg. beim Vers., Molybdänylchlorid (s. Verb. B¹,b) und B¹,f)) darzustellen. Will man HCl entfernen, so zerfällt es. Gibt mit Chlorhydraten aliphatischer Amine und mit Pyridin gut charakterisierte Derivate [s. unter Mo und Cl]. Nordenskjöld (*Ber.* **34**, (1901) 1572). — S. a. Verb. B², c).

C. Molybdän, Chlor und Stickstoff. C¹. *Molybdänamidochloride.* a) $Mo_2(NH_2)_3Cl_3$. — Durch Erhitzen von $MoCl_3$ in NH_3 bei 340°. NH_4Cl wird durch W. entfernt. — Schwarz. Unl. in W. und in verd. Säuren. Entw. beim Erhitzen mit Natronkalk Ammoniak. Rosenheim u. Braun (*Z. anorg. Chem.* **46**, (1905) 311).

Lufttrocken		Rosenheim u. Braun			
Mo	55.4	55.0	54.6	54.8	
N	12.1	11.7	11.8	11.6	
H	1.7	2.1	2.0	2.2	
Cl	30.7	30.9	31.2	31.0	
$Mo_2(NH_2)_3Cl_3$	99.9	99.7	99.6	99.9	

b) $Mo_2(NH_2)_3Cl_3,10NH_3$. — Durch vieltägige Einw. von fl. NH_3 auf unl. $MoCl_3$ im Bombenrohr. Durch Auswaschen mit verflüchtigtem NH_3 von beigemengtem NH_4Cl zu befreien. — Braun. Entw. an der Luft sehr stark NH_3; wird diese Entw. durch vorsichtiges gelindes Erwärmen befördert, so hinterbleibt a). Rosenheim u. Braun.

		Rosenheim u. Braun		
Mo	37.2	36.1	36.6	36.9
NH_3	42.2	42.6	42.8	
Cl	20.6	20.8	20.5	20.9
$Mo_2(NH_2)_3Cl_3,10NH_3$	100.0	99.5	99.9	

C[2]. *Ammoniummolybdänchloride.* a) *Mit Molybdändichlorid.* $2NH_4Cl$, $Mo_3Cl_6,2H_2O$. — Wie die Kaliumverbindung. — Enthält 44.37% Cl (ber. 44.1). Blomstrand (*J. prakt. Chem.* **77**, (1859) 108).

b) *Mit Molybdäntrichlorid.* α) *Von nicht angegebener Zusammensetzung.* — Dunkel, kristallisierbar. Berzelius.

β) $2NH_4Cl,MoCl_3,H_2O$. — Aus der frisch bereiteten und konz. Lsg. von $MoCl_3$ auf Zusatz von NH_4Cl (0.5 g auf je 1 ccm mit 0.3 g Mo). — Ziegelrotes Pulver; sll. in W.; fast unl. in A. und Äther. Chilesotti (*Atti dei Linc.* [5] **12** II, 22, 67; *C.-B.* **1903** II, 652).

	Berechnet	Chilesotti Gefunden (Mittel)
NH_4	11.04	11.17
Mo	29.33	29.26
Cl	54.14	54.15

c) *Mit Molybdäntetrachlorid.* $2NH_4Cl,3MoCl_4,6H_2O$. — 1. Das wss. Gemisch von HCl-saurem Molybdändioxyd und von NH_4Cl liefert bei freiwilligem Verdunsten kleine braune luftbeständige Kristalle, Berzelius, wahrscheinlich nur braun gefärbte NH_4Cl-Kristalle. Blomstrand. Sättigt man HCl-saures Molybdändioxyd mit so viel NH_3, wie es ohne bleibende Fällung vertragen kann, so hinterbleibt bei freiwilligem Verdunsten eine schwarze kristallinische, in W. mit roter Farbe l. Masse. Berzelius. — 2. Sättigt man eine Lsg. von NH_4Cl mit $MoCl_5$ und läßt neben konz. H_2SO_4 verdunsten, so erscheinen zuerst braune NH_4Cl-Kristalle, schließlich kristallisieren aus der mehrmals filtrierten Fl. rein grüne Oktaeder von c). (Wo bleibt das 5. At. Cl? Jörgensen.) An trockener Luft haltbar. Entw. beim Erhitzen im Röhrchen W., NH_4Cl, HCl, bei Luftzutritt auch wenig Molybdänoxychlorid, und hinterläßt schwarzes MoO_2. — Zerfließt an feuchter Luft bald zu einer schwarzen, bei Zusatz von mehr W. rostgelben Fl. NH_3 fällt gelbrotes $Mo(OH)_2$ ohne Stich ins Blaue. Blomstrand (*J. prakt. Chem.* **71**, (1857) 458).

			Blomstrand	
$2NH_4$	36	3.88		
3Mo	288	31.00	30,01	
14Cl	497	53.49	53.45	53.43
$6H_2O$	108	11.63		
$2NH_4Cl,3MoCl_4,6H_2O$	929	100.00		

C[3]. *Ammoniummolybdänoxychloride.* a) $2NH_4Cl,MoOCl_3$, *Bzw.* $(NH_4)_2MoOCl_5$. — 1. Man löst Kaliummolybdänyloxalat und NH_4Cl in konz. HCl und läßt kristallisieren. $K(OH)C_2O_3MoO(OH)_3 + 2NH_4Cl + 4HCl = 2NH_4Cl,MoOCl_3 + KCl + H_2C_2O_4 + 3H_2O$. — 2. Aus $Mo_2O_5,2SO_3$ in wss. Lsg. durch Versetzen mit NH_4Cl und Sättigen mit gasförmigem HCl. Bailhache (*Compt. rend.* **135**, (1902) 862; *C.-B.* **1903** I, 16). — 3. Zu einer Lsg. von 200 g Ammoniummolybdat in 600 ccm reiner rauchender HCl wird auf jedes At. Mo 1 Mol. NH_4J und 0.1 Mol. NH_4Cl gesetzt; im Sandbad wird J abdestilliert, wenn nötig unter zeitweiser Zugabe von neuer HCl, zuletzt wird die dunkelbraune Lsg. mit HCl

gesättigt, wobei sie grün wird und dann stehen gelassen zur Kristallisation. Die abgesaugten Kristalle werden mit rauchender HCl gewaschen und stark gepreßt.

Grasgrüne Oktaeder, luftbeständig, ll. in W. unter gelinder Wärmeentwicklung. Kann aus der gesättigten wss. Lsg. durch Einleiten von HCl wieder zur Kristallisation gebracht werden. Ist in wss. Lsg. vollständig hydrolysiert und in diesem Zustand leicht autoxydabel zu Molybdänblau. Die konz. blaue wss. Lsg. kann durch rauchende HCl wieder grün gemacht werden, wonach sie nicht mehr autoxydabel ist. Wird auch von A. zersetzt, wobei der größte Teil des NH_4Cl zurückbleibt. Klason (*Ber.* **34**, 148; *C.-B.* **1901** I, 559).

b) $2NH_4Cl,MoO_2Cl_2,2H_2O$. *Bzw.* $Mo(ONH_4)_2Cl_4,2H_2O$. *Diammoniumtetrachlormolybdat.* — Aus Lsgg. des $MoO_3,2HCl$ in starker HCl, die mit NH_4Cl gesättigt ist. — Sehr gut kristallisierende länglich sechsseitige Tafeln. Weinland u. Knöll (*Z. anorg. Chem.* **44**, (1905) 81).

a)	Berechnet	Klason Gefunden	b)	Berechnet	Weinland u. Knöll Gefunden
N	8.61	8.52	N	8.21	8.2
H	2.46	2.54	Mo	28.07	28.9
Mo	29.49	29.14	Cl	41.46	40.6
Cl	54.53	54.21			

D. Molybdän, Chlor und Schwefel. a) $Mo_5S_8Cl_9$. — Durch Einw. einer Dampfatmosphäre von S_2Cl_2 auf Mo. [Näheres im Original!] — Rotbraun, luftbeständig. Unl. in W. und in Alkali. Konz. HNO_3 löst nach einigem Stehen vollständig auf. Smith u. Oberholtzer (*Z. anorg. Chem.* **5**, (1894) 66).

		Smith u. Oberholtzer (Mittel)
Mo	45.47	45.13
S	24.25	24.45
Cl	30.27	30.16
$Mo_5S_8Cl_9$	99.99	99.74

b) $MoCl_5,N_4S_4$. — Durch Einw. von Stickstoffsulfid auf $MoCl_5$. Addition in trocknem Chloroform. — Dunkelbrauner Nd., der sich beim Abfiltrieren unter Zers. dunkelblau färbt. Wird an feuchter Luft zersetzt. — Gef. 11.91% N (ber. 12.24). Davis (*J. Chem. Soc.* **89**, (1906) 1575; *C.-B.* **1907** I, 223).

Molybdän und Brom.

A. Molybdänbromide. a) Mo_3Br_6. *Molybdändibromid.* α) *Wasserfrei.* — 1. $MoBr_3$ wird stark geglüht. Blomstrand (*J. prakt. Chem.* **82**, (1861) 436). — 2. Hat man Mo im Br-Dampf erhitzt, so findet sich a. α) in dem auch bei stärkster Hitze sich nicht verflüchtigenden Teile. Es wird zur Reinigung mit W. behandelt, wobei es zu feinem Pulver zerfällt, und durch Schlämmen von noch vorhandenem Mo geschieden. Blomstrand (*J. prakt. Chem.* **77**, (1859) 89; **82**, (1861) 437). Man erhält bei starker Hitze durch Br-Dampf, dem viel CO_2 beigemengt ist, als Hauptprodukt α) und keine höheren Bromide, dagegen bei Luftgehalt des CO_2 geringe Mengen mehrerer Oxybromide. Atterberg (*Några Bidrag till Kännedomen om Molybden*, Stockholm **1872**, 16). — Gelbrote zusammengebackene M., feuerbeständig, Blomstrand, unschmelzbar, Atterberg. Unl. in W., in Säuren, selbst in sd. HNO_3. Konz. Alkalien zers. vollständig unter Abscheidung von schwarzem $Mo(OH)_3$. Verd. sd. Alkalien lösen sehr leicht zu einer gelben Fl., die neben Alkalibromid $Mo_3(OH)_2Br_4$ enthält. Blomstrand. Näheres siehe unten.

			Blomstrand	Atterberg
3Mo	288	37.5	37.43	
6Br	480	62.5	61.70	61.40
Mo_3Br_6	768	100.0	99.13	

Blomstrand's Substanz war geschlämmt, Atterberg's ausgelesen, aber nicht geschlämmt.

β) *Mit 3 Mol. H_2O.* — Wie $Mo_3(OH)_2Br_4, 2Mo_3Br_4J_2, 8H_2O$ (s. S. 953), nur unter Anwendung von HBr. Blomstrand.

Neben H_2SO_4			Blomstrand
3Mo	288	35.04	37.28
6Br	480	58.39	58.90
$3H_2O$	54	6.57	
$Mo_3Br_6, 3H_2O$	822	100.00	

b) $MoBr_3$. *Molybdäntribromid.* — 1. Beim Überleiten von Br-Dampf über Mo oder über ein Gemenge von MoO_2 und C bei der Hitze einer einfachen A.-Lampe als Hauptprod. Nach Entfernung des anfangs enstehenden Oxybromids durch Sublimation setzt b) sich reichlich dicht neben der erhitzten Stelle ab, während das Mo sich schließlich in a, α) verwandelt. Blomstrand (*J. prakt. Chem.* **82**, (1861) 435). — 2. Trockenes, durch trockenes Brom mit Bromdämpfen gesättigtes CO_2 streicht über Mo, das in einem Verbrennungsrohr gelinde erwärmt wird. Rosenheim u. Braun (*Z. anorg. Chem.* **46**, (1905) 311). — Schwärzlich grüne (schwarze, Rosenheim u. Braun) zähe dicht verfilzte M. von haarfeinen langen Nadeln, welche zuletzt selbst weite Sublimationsröhren verstopfen. Kaum umsublimierbar wegen zu großer Schwerflüchtigkeit und der bei starker Glühhitze stattfindenden Zers. in a, α) und freies Br. — W. benetzt und zers. nicht. Unl. in W. Gasförmiges NH_3 führt selbst bei niedriger Temp. völlig in Mo über. Rosenheim u. Braun. Sd. HCl und k. verd. HNO_3 greifen nicht merklich an. Verd. Alkalien wirken langsam ein, beim Kochen scheidet sich unter vollständiger Zers. schwarzes $Mo(OH)_3$ ab. — Gef. 71.14% bzw. 72.26% Br (ber. 71.43). Blomstrand.

c) $MoBr_4$. *Molybdäntetrabromid.* — Bildet sich spärlich bei Darst. von b) und setzt sich in einzelnen Nadeln teils weiter von der erhitzten Stelle, teils bei sehr langsamem Br-Strom zwischen letzterer und dem Gaszuleitungsrohr ab. — Rein schwarze glänzende Nadeln, schärfer als b). Schmelzbar und mit braunrotem Dampf flüchtig, wobei sehr leicht Zers. in b) und Br eintritt. Zerfließt schnell an der Luft zu einer schwarzen Fl. Gibt mit W. eine gelbbraune Lsg., aus der Alkalien rostbraunes $Mo(OH)_3$ fällen. Blomstrand (a. a. O., 434).

B. Molybdän, Brom und Sauerstoff. — Nach Atterberg gibt es mehrere Oxybromide. — B^1. *Molybdänoxybromide.* a) $2MoOBr, H_2O$. — In alkal. Lsg. von $Mo_3(OH)_2Br_4$ entsteht auf Zusatz von Ammoniummolybdat und Essigsäure ein dunkelrotgelber Nd., der bei 100° rotbraun wird. — Gef. (bei 100°) 47.79% Mo, 39.50 Br (ber. 47.76, 39.80). Atterberg.

b) $Mo_2O_3Br_4$(?). — Entsteht bei der Einw. von gasförmigem HBr auf MoO_3. [Einzelheiten im Original!] — Dem $KMnO_4$ ähnliches Prod., das nach Sublimation in einem Strom von trockenem CO_2 farrenartige Ansätze bildet, die aus tiefroten bis purpurroten glitzernden übereinanderliegenden Blättchen bestehen. U. Mk. Aggregate vollständig quadratischer Blättchen; polarisiert das Licht. Verändert sich bei längerer Berührung mit der Luft, nicht in CO_2. L. in W. unter Wärmeentwicklung; die Lsg. ist farblos, wird beim Stehen blau. — Gef. (im Mittel) 33.54% Mo, 57.03 Br (ber. 34.28, 57.19). Smith u. Oberholtzer (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 236). (S. a. $Mo(OH)_3Br_3$ (S. 948).)

c) MoO_2Br_2. — 1. Man leitet Br-Dampf über erhitztes MoO_2. — 2. Man schmilzt MoO_3 mit Borsäure oder Phosphorsäure zusammen und erhitzt

die zerriebene M. mit KBr: $MoO_3 + B_2O_3 + 2KBr = 2KBO_2 + MoO_2Br_2$. — Nur wenn c) sich auf einer vorher erhitzten Stelle des Rohrs absetzt, werden ausgebildete Tafeln erhalten, gewöhnlich undeutliche Kristallschuppen von schön gelbroter Farbe und eigentümlichem Fettglanz. — Zerfließt an der Luft. W. bildet unter schwacher Wärmeentwicklung eine farblose Lsg. BLOMSTRAND. — S. a. SMITH u. OBERHOLTZER.

			BLOMSTRAND		
Mo	96	33.33			32.56
2O	32	11.11			
2Br	160	55.56	55.83	56.24	55.70
MoO_2Br_2	288	100.00			

B². *Molybdänhydroxybromide.* a) $Mo_3(OH)_2Br_4$. α) *Wasserfrei.* — Beim Erhitzen von β) oder γ) auf 100° oder beim Trocknen in der Luftleere neben H_2SO_4. — Schön rotes Pulver. Löst sich, wenn nicht über 90° erhitzt wurde, vollständig in Alkalien. ATTERBERG.

β) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Beim Trocknen von γ) neben H_2SO_4. — Dunkel mennigrot. BLOMSTRAND (*J. prakt. Chem.* **77**, (1859) 92). ATTERBERG.

γ) *Mit 8 Mol. H_2O.* — 1. Die Lsg. von A, a, α) in Alkalien setzt an CO_2-haltiger Luft allmählich kleine goldgelbe stark glänzende Kristalle ab. BLOMSTRAND. — 2. Größere goldgelbe, fast kubische Rhomboeder beim Versetzen der heißen alkal. Lsg. von A, a, α) mit NH_4Cl. — 3. Amorph durch Fällen der alkal. Lsg. von A, a, α) mit CO_2 oder Essigsäure, BLOMSTRAND. — Nach (3) rein gelbes Pulver, das an der Luft schnell W. verliert, ATTERBERG, neben H_2SO_4 zu β), BLOMSTRAND, ATTERBERG, bei 100° oder in der Luftleere neben H_2SO_4 zu α) wird. ATTERBERG. Erhitzt man, bis W. völlig entwichen ist, so hinterläßt der Rückstand beim Behandeln mit Alkalien ein schwarzes Pulver, vielleicht MoO, das sich nicht abfiltrieren läßt. HCl bildet mit dieser trüben Fl. eine dunkle Lsg., die nach dem Stehen Dioxydsalz gelöst enthält. — HNO_3 greift das in CO_2 geglühte γ) an, wobei A, a, α) (?), jedoch nicht in der ber. Menge, zurückbleibt. ATTERBERG. — KOH zers. zu $Mo(OH)_3$. MUTHMANN u. NAGEL (*Ber.* **31**, (1898) 2009). — Die alkal. Lsg. wird durch Säuren gefällt. Die Ndd. bestehen gewöhnlich aus Brommolybdänsalzen der fällenden Säure. Sie sind meist in überschüssiger Säure unl. (so verhalten sich HCl, HBr, HJ, HFl, BLOMSTRAND, Chromsäure, Molybdänsäure [s. B¹, a)], Oxalsäure, Phosphorsäure, ATTERBERG); bei sehr großem Überschuß der Säure bleibt die Fl. einige Augenblicke klar, aber auch dann wird die Fällung bald vollständig. Verd. H_2SO_4 fällt zuerst und löst dann wieder, beim Erhitzen tritt vollständige Fällung ein. BLOMSTRAND. Diese besteht aus $Mo_3Br_4SO_4$. ATTERBERG. Konz. H_2SO_4 fällt und bildet im Überschuß eine Lsg., die ohne Veränderung gekocht werden kann, sich aber bei Verd. trübt. BLOMSTRAND. Auch HNO_3 löst die zuerst entstehende Fällung, Kohlen- und Essigsäure fällen nur $Mo(OH)_3$ und lösen auch im Überschuß nicht. BLOMSTRAND. H_2S fällt $Mo(OH)_3$, die Lsg. wird jedoch braunrot und gibt mit H_2SO_4 einen braunschwarzen Nd. (mit 42.59% S). ATTERBERG. Über die unvollständig untersuchte Einw. des KCN s. ATTERBERG (a. a. O., 33).

b) $MoO(OH)Br_2, 1^1/_2H_2O$. *Dibrommolybdänige Säure.* — Die bei der Darst. von c) benutzte Lsg. verliert beim Stehen über Natronkalk bei etwa 30° einen Teil ihres HBr unter allmählicher Ausscheidung von b). — Dunkelbraune flache sehr hygroskopische Prismen. Die wss. Lsg. ist braun; aus ihr fällt NH_3 rotbraunes hydratisches Molybdänpentoxyd. WEINLAND u. KNÖLL (*Z. anorg. Chem.* **44**, (1905) 106).

	a, γ) Berechnet	MUTHMANN u. NAGEL Gefunden	b) Berechnet	WEINLAND u. KNÖLL Gefunden	
Mo	36.64	36.28	30.39	30.4	30.6
Br	40.71	40.76	50.62	50.1	51.4
H_2O	20.61	20.85			

c) $Mo(OH)Br_4,2H_2O$. *Tetrabrommolybdänige Säure.* — Eine konz. Lsg. des beim Erhitzen von MoO_3 im HBr-Strom entstandenen Gemenges in 40%ig. HBr wird erwärmt, bis sich kein Brom mehr verflüchtigt. [Mit dieser Lsg. und den betr. Metallbromiden wurden sämtliche Brommolybdänite dargestellt. S. bei den einzelnen.] Man läßt über konz. H_2SO_4 stehen. — Grüne sehr hygroskopische nadelförmige Kristalle. Werden an der Luft unter Rauchen durch den Wasserdampf an der Oberfläche rasch zersetzt. Weinland u. Knöll.

d) $Mo(OH)_3Br_3$. *Oder* $MoO_3,3HBr$. — Entsteht neben $Mo_2O_3Br_4$ (s. S. 946) bei der Einw. von gasförmigem HBr auf MoO_3. [Einzelheiten im Original!] — Flüchtige bräunlich gelbe Fl.; bei niedriger Temp. und vermindertem Druck gelbe Nadeln, die bei Zutritt der Luft sofort flüssig werden. Die wss. lichtgelbe, fast farblose Lsg. wird nach einiger Zeit tiefer gelb oder rotgelb; nach 24 Stunden hat sich ein „blaues Molybdänoxyd" abgeschieden. Smith u. Oberholtzer (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 236).

	c)	Weinland u. Knöll		d)	Smith u. Oberholtzer
	Berechnet	Gefunden		Berechnet	Gefunden (Mittel)
Mo	20.47	20.3	21.1	24.80	24.03
Br	68.21	65.3*	64.9	62.02	62.45

* Die niedrigen Werte für Br wohl wegen Beimischung von b) gefunden. Weinland u. Knöll.

C. Molybdän, Brom und Stickstoff. a) *Ammoniummolybdänbromid.* $(NH_4)_2MoBr_5,H_2O$. — Die durch Elektroreduktion einer konz. Lsg. von $MoO_3,2H_2O$ in HBr (s. bei $KMoFl_4,H_2O$) erhaltene braunrote Lsg. wird unter Zusatz von NH_4Br eingedampft. — Schwarzrote schön ausgebildete rhombische Kristalle. Ll. in W. mit blutroter sehr intensiver Farbe. Rosenheim u. Braun (*Z. anorg. Chem.* **46**, (1905) 311).

		Rosenheim u. Braun		
NH_4	6.5	6.3	6.6	
Mo	17.5	17.3	17.2	
Br	72.7	72.7	72.4	73.5
H_2O	3.3	3.5		
$(NH_4)_2MoBr_5,H_2O$	100.0	99.8		

b) *Molybdänbromnitrat (?).* — Noch feuchtes $Mo_3(OH)_2Br_4$ löst sich reichlich in HNO_3; die Lsg. hinterläßt nach dem Verdunsten eine gelbe HNO_3-freie M. Auch trocknes $Mo_3(OH)_2Br_4$ löst sich beim Kochen mit HNO_3, aber beim Erkalten scheidet die Lsg. eine schön gelbe Fällung ab, die beim Pressen schwarzrot wird, beim Trocknen noch unter 100° HNO_3 völlig verliert. Atterberg.

c) *Ammoniummolybdänoxybromid.* $2NH_4Br,MoOBr_3$. *Bzw. Diammoniumpentabrommolybdänit.* $MoBr_3\begin{matrix}(Br_2NH_4)\\(ONH_4)\end{matrix}$. — Man bringt die Komponenten in starker HBr-Lsg. zusammen. S. oben bei B^2, c). — Rotbraune gut ausgebildete oktaedrische Kristalle. Weinland u. Knöll.

		Weinland u. Knöll		
	Berechnet	Gefunden		
Mo	17.52	17.3	17.3	17.7
Br	72.97		72.2	73.1
N	5.13	5.2		5.3

D. Molybdänbromsulfat. $Mo_3Br_4SO_4,3H_2O$. — Die alkal. Lsg. von $Mo_3(OH)_2Br_4$ wird durch verd. H_2SO_4 gelb gefällt; der Nd. löst sich in überschüssiger Säure und fällt beim Erhitzen der gelben Lsg. vollständig nieder. Blomstrand. Wss. $KHSO_4$ löst $Mo_3(OH)_2Br_4$ nicht. Atterberg. — Rein gelb. Entwickelt beim Erhitzen zuerst W., dann SO_2, zuletzt Oxybromide. Auch sd. konz. H_2SO_4 löst wenig. —

Aus der durch Übersättigen von $Mo_3(OH)_2Br_4$ mit verd. H_2SO_4 entstehenden gelben Lsg. scheidet HCl nach einiger Zeit $Mo_3Cl_2Br_4$ ab. ATTERBERG.

Wie getrocknet?			ATTERBERG (Mittel)
3Mo	288	38.00	37.94
4Br	320	42.22	42.49
SO_3	80	10.55	9.57
O	16	2.11	
$3H_2O$	54	7.12	6.25
$Mo_3Br_4SO_4,3H_2O$	758	100.00	

Die Wasserbestimmung ist nur eine ungefähre. ATTERBERG.

E. Molybdänfluorbromid. $Mo_3Fl_2Br_4,3H_2O$. — Analog F, a) darstellbar. — Gelbes unl. Pulver, F, a) ähnlich. ATTERBERG.

In der Wärme.			ATTERBERG	
3Mo	288	41.14		
2Fl	38	5.43	4.64	4.43
4Br	320	45.71	44.67	
$3H_2O$	54	7.71	6.00	
$Mo_3Fl_2Br_4,3H_2O$	700	100.00		

Versetzt man eine Lsg. von MoO_2 in HCl allmählich mit HFl, so entsteht zuerst eine purpurne Färbung, dann ein weißer kristallinischer Nd., der Mo, Cl und Fl, aber kein W. enthält. Unl. in k. W.; wird beim Kochen unter Lsg. von Molybdänchlorid und Hinterlassung eines weißen Pulvers zersetzt, und ist in HCl mit grüner Farbe löslich. GLADSTONE (*Chem. N.* **2**, 99; *J. B.* **1860**, 160).

F. Molybdänchlorbromide. a) $Mo_3Cl_2Br_4,3H_2O$. — Man fügt die alkal. Lsg. von $Mo_3(OH)_2Br_4$ zu überschüssiger HCl. BLOMSTRAND. Bei starker HCl bleibt die Fl. einige Zeit klar und trübt sich dann. Die Mutterlauge von der Fällung ist noch gelblich und enthält wahrscheinlich ein Alkalimolybdändoppelchlorid. Sie liefert bei vorsichtigem Eindampfen gelbe Kristallblätter, aber stets mit anderen Substanzen verunreinigt. — Schweres gelbes Pulver. Beständiger als die analogen Verbb.; wird aber bei fortgesetztem Behandeln mit sd. W. teilweise zu kristallinischem $Mo_3(OH)_2Br_4$. Verliert kein W. bei 100°. ATTERBERG (*Några Bidrag till Känned. om Molybden*, Stockholm **1872**, 23).

			BLOMSTRAND	ATTERBERG
3Mo	288	39.29		39.98
2Cl	71	9.68	8.74	9.98
4Br	320	43.66	43.57	43.40
$3H_2O$	54	7.37		
$Mo_3Cl_2Br_4,3H_2O$	733	100.00		

b) $Mo_3Cl_4Br_2$. α) *Mit 3 Mol. H_2O.* — Die Lsg. des Mo_3Cl_6 oder des $Mo_3(OH)_2Cl_4$ in h. HBr setzt beim Stehen allmählich, zuweilen schon beim Erkalten, b, α) in glänzenden rötlichgelben dünnen Schuppen fast vollständig ab. — Unl. in W. und verd. HCl. Rauchende HNO_3 spaltet auch beim Kochen nur HBr ab. A. wirkt wie auf β). BLOMSTRAND (*J. prakt. Chem.* **77**, (1859) 116).

β) *Mit 6 Mol. H_2O.* — Die warme Lsg., die beim Stehen α) liefert, bildet, auf dem Wasserbade zum kleinen Volum eingedampft, zuletzt kurze dicke wohl ausgebildete rotgelbe Prismen. — In W. anfangs äußerst ll.; bald trübt sich aber die Lsg. und setzt ein körniges Pulver ab. Läßt sich aus verd. HBr umkristallisieren. Ll. in A.; die Lsg. hinterläßt beim Verdampfen gewöhnlich nur harzähnliche, übrigens unveränderte Substanz. W. trübt die alkoh. Lsg. und fällt zuletzt vollständig c). L. in Äther. BLOMSTRAND.

			Blomstrand (Mittel)				Blomstrand
α)				β)			
3Mo	288	44.72	44.46	3Mo	288	41.26	40.84
4Cl	142	22.05	22.43	4Cl	142	20.34	
2Br	160	24.83	24.86	2Br	160	22.93	
$3H_2O$	54	8.40	8.50	$6H_2O$	108	15.47	
$Mo_3Cl_4Br_2.3H_2O$	644	100.00	100.25	$Mo_3Cl_4Br_2,6H_2O$	698	100.00	

c) $Mo_3(OH)Cl_4Br,2H_2O$. — Wird durch W. aus der alkoh. Lsg. von b, β) gefällt. Mit verd. A. auszuwaschen. Blomstrand.

			Blomstrand
3Mo	288	51.16	50.93
4Cl	142	25.22	25.95
Br	80	14.21	14.27
$OH,2H_2O$	53	9.41	
$Mo_3(OH)Cl_4Br,2H_2O$	563	100.00	

d) $2NH_4Br,Mo_3Cl_4Br_2,2H_2O$. *Ammonium-Chlormolybdänbromid.* — Wird ähnlich wie $2NH_4J,Mo_3Cl_4J_2,2H_2O$ (s. S. 953) dargestellt. — Gelblichrote Kristalle. L. in A. anscheinend unzersetzt. Läßt sich aus HBr umkristallisieren, während reines W. zersetzt. Blomstrand.

Molybdän und Jod.

J wirkt nicht auf glühendes Mo. — Das in wss. HJ gelöste $Mo(OH)_3$ verhält sich genau wie das in HCl gelöste. Berzelius.

A. Molybdänjodide. a) MoJ_2. *Molybdändijodid.* — Durch Einw. von trocknem HJ auf $MoCl_5$. Aus gepulvertem Mo wird in einer langen Röhre durch Überleiten von Cl $MoCl_5$ dargestellt. Darauf wird von der entgegengesetzten Seite durch das Rohr CO_2 und dann unter Erwärmen des $MoCl_5$ trocknes HJ geleitet. Hierbei wird eine ziemlich große Menge von J frei und durch den Gasstrom mit fortgeführt, während ein umschmelzbarer, nicht flüchtiger Körper zurückbleibt, der durch wasserfreies CS_2 von wenig freiem Jod befreit und bei 100° mehrere Stunden getrocknet wird. — Braunes amorphes unschmelzbares, nicht flüchtiges luftbeständiges Pulver. D. 4.3. Zers. sich nicht im luftleeren Rohr selbst beim Schmp. des Glases; verliert beim Erhitzen im offenen Rohr an der Luft oder in O sein J und verwandelt sich in Mo_2O_3, das bei weiterem Erhitzen in MoO_3 übergeht. Oxydiert sich beim Erhitzen auf 250° sehr leicht, unter Umständen unter Glüherscheinungen. Beim Erhitzen im H bildet sich bei 500° schwarzes pulveriges Molybdän. Cl und Br bilden unter 240° JCl bzw. BrCl. Schwefel verwandelt in schwarzes MoS_2, das an der Luft SO_2 abgibt. N reagiert selbst bei der Temp. des Glaserweichens nicht. — Unl. in W. und in A. Zers. sich mit W. in der Kälte nur wenig, dagegen beim Kochen bald unter B. von HJ. Bei der Einw. von überhitztem Wasserdampf entwickelt sich HJ und H; das entstehende Oxyd scheint blaues zu enthalten. H_2S verwandelt in MoS_2. H_2SO_4 und HNO_3 greifen in der Kälte nur wenig an, dagegen scheidet sich in der Wärme unter Freiwerden von J ein rotes unl. Pulver ab, das sich bei höherer Temp. in weiße Molybdänsäure verwandelt. KOH wirkt in der Kälte nur wenig ein. Guichard (*Compt. rend.* **123**, 821; *J. B.* **1896**, 600; *Ann. Chim. Phys.* [7] **23**, 439; *C.-B.* **1901** II, 620).

			Guichard	
Mo	27.4	27.1	27.5	
J	72.6	72.8	72.9	72.9
MoJ_2	100.0	99.9	100.4	

b) MoJ_4. *Molybdäntetrajodid(?).* — 1. $Mo(OH)_4$ löst sich in wss. HJ mit roter Farbe. Die Lsg. hinterläßt bei freiwilligem Verdunsten an der Luft einen kristallinischen Rückstand, der bei durchfallendem Lichte rot, bei auffallendem braun erscheint, sich beim Erhitzen in entweichenden HJ und zurückbleibendes MoO_2 zersetzt, und völlig in W. l. ist. Berzelius. — 2. Durch Einw. von fl. HJ auf $MoCl_5$ unter Druck wurde ein schwarzer, in W. wl., kristallinischer, an der Luft langsam veränderlicher Körper erhalten, der bereits gegen 100° Jod verlor und in a) überging; konnte nicht frei von Cl und O erhalten werden. Guichard (1901).

			Guichard			
Mo	15	14.63	16.28	15.6	14.21	14.02
J	84		80.95		78.7	80.9
(Cl			2.34		3.22	0.99)
MoJ_4	99					

B. Molybdän, Jod und Sauerstoff. a) *Jodmolybdänsäure.* $2MoO_3,J_2O_5$. α) *Mit 2 Mol. H_2O.* — 1. Sd. wss. Natriumjodmolybdat wird mit $Ba(NO_3)_2$ versetzt, das durch Erkalten auskristallisierte Baryumjodmolybdat mit der ber. Menge H_2SO_4 und ein wenig HNO_3 gekocht und die Lsg. nach Beseitigung des $BaSO_4$ durch Abdampfen zur Kristallisation gebracht. Das Prod. enthält etwas H_2SO_4 und ist daher zerfließlich. — 2. Man gibt zu einer verd. nahezu sd. Lsg. von 1 Mol. Jodsäure [$H_2J_2O_6$? Kieser] 2 Mol. fein gepulvertes $MoO_3,2H_2O$ in kleinen Anteilen, filtriert, fügt der w. Lsg. etwa $^1/_3$ ihres Vol. HNO_3 zu, dampft langsam auf dem Sandbad ab, saugt ab, trocknet in der Luftleere und stellt zur Befreiung von HNO_3 einige Tage lang in die Luftleere über KOH. — Weiße mkr. sehr kurze, auf das polarisierte Licht einwirkende Kristalle (gemeinsame Eigenschaften auch der Salze). Sll. in W. Unl. in k. HNO_3, die sie aus ihren wss. Lsgg. ausfällt, l. in der Wärme. L. in A.; aus dieser Lsg. durch Abdampfen nicht wieder auskristallisierbar. Chrétien (*Ann. Chim. Phys.* [7] **15**, (1898) 395).

β) *Mit 5 Mol. H_2O.* — Man läßt die ber. Menge verd. H_2SO_4 auf ein Gemisch von $Ba(MoO_4)_2$ und $Ba(JO_3)_2$ (1 Mol. MoO_3 : 1 Mol. HJO_3) einwirken und digeriert bei gelinder Wärme unter Zusammenreiben (bisweilen tritt plötzliche Zers. ein unter starker Fällung von schleimiger Molybdänsäure). Die klare Lsg. kann wenigstens in kleineren Mengen ohne merkbare Zers. bei Wasserbadwärme abgedampft werden. — Nach völligem Eintrocknen: gelbliche durchscheinend harzähnliche spröde M.; sll. in W.; zerfließt an freier Luft bald zu klaren Tröpfchen. Fällt in nicht allzu verd. Lsg. K und NH_4 (am besten die Nitrate), Ca, Ba und Schwermetalle, Salze organischer Basen (vor allem der Alkaloide). Bewahrt ihre fällenden Eigenschaften beim Aufbewahren in geschlossener Flasche jahrelang. Die Fällung mit Anilinchlorhydrat wird in kurzer Zeit zu Anilinschwarz. Blomstrand (*J. prakt. Chem.* [2] **40**, (1889) 324).

a, α)		Chrétien
MoO_3	43.77	43.80
J_2O_5	50.76	50.85
H_2O	5.47	5.37
$2MoO_3,J_2O_5,2H_2O$	100.00	100.02

a, β)		Blomstrand
MoO_3	40.45	40.57
J_2	35.67	34.90
O_5	11.24	10.98
H_2O	12.64	14.71
$2MoO_3,J_2O_5,5H_2O$	100.00	101.16

b) *Perjodhexamolybdänsäure.* — Aus der B. von $5CaO,12MoO_3,J_2O_7,26H_2O$ ergibt sich, daß bei der Rk. wirklich die freie Doppelsäure entsteht. Auch wurde versucht, aus 3 Mol. $Ba(MoO_3)_2$, 3 Mol. H_2SO_4 und 1 Mol. Perjodsäure die Verb. darzustellen. Blomstrand (*Z. anorg. Chem.* **1**, (1892) 10).

C. Molybdän, Jod und Stickstoff. a) *Ammoniumjodmolybdate.* α) $3(NH_4)_2O$, $4(2MoO_3,J_2O_5),6H_2O$. — Durch Einw. von HJO_3 auf die Lsg. von Ammoniummolybdat in HNO_3 in der Kälte. Erwärmen bis zur Lsg. des Nd. und

Erkaltenlassen. — Sehr kleine, auf das polarisierte Licht einwirkende Kristalle. Getrocknet leicht gelblich. CHRÉTIEN.

		CHRÉTIEN
$(NH_4)_2O$	5.66	5.84
MoO_3	41.86	41.98
J	48.55	37.07
O		11.41 } 48.48
H_2O	3.93	3.7
$3(NH_4)_2O,4(2MoO_3,J_2O_5),6H_2O$	100.00	100.00

β) $(NH_4)_2O,2MoO_3,J_2O_5$. β[1]) *Wasserfrei.* — NH_4JO_3 wird längere Zeit mit etwas weniger als der äquimol. Menge MoO_3 gekocht und die sd. h. Lsg. von dem Nd. möglichst schnell abfiltriert. — Farblose stark glänzende mkr. Prismen. Swl. in Wasser. ROSENHEIM u. LIEBKNECHT (*Ann.* **308**, (1899) 48).

			ROSENHEIM u. LIEBKNECHT	
$(NH_4)_2O$	52.16	7.74	7.53	
$2MoO_3$	288	42.74	43.55	43.79
J_2O_5	333.70	49.52	49.38	49.34
$(NH_4)_2O,2MoO_3,J_2O_5$	673.86	100.00	100.46	

β[2]) *Mit 1 Mol. H_2O.* — 1. Wie das Kaliumsalz aus der Lsg. der freien Jodmolybdänsäure und NH_4NO_3. BLOMSTRAND (*J. prakt. Chem.* [2] **40**, (1889) 322). — 2. Durch Einw. einer Lsg. von $MoO_3,2H_2O$ auf Ammoniumjodat, analog wie beim entsprechenden Kaliumsalz (s. dieses). CHRÉTIEN. — Eigenschaften im wesentlichen (Aussehen und Verhalten gegen polarisiertes Licht, CHRÉTIEN) wie die des Kaliumsalzes. Vielleicht etwas leichter l. in Wasser. BLOMSTRAND. Wl. in W.; löslicher bei Ggw. von HNO_3. Die salpetersaure Lsg. fällt die Phosphorsäure als Phosphormolybdat. CHRÉTIEN.

			BLOMSTRAND		CHRÉTIEN
$(NH_4)_2O$	52	7.51	7.31	7.45	7.58
$2MoO_3$	288	41.62	41.67	41.21	41.56
J_2	254	36.71	36.68	36.63	} 48.33
O_5	80	11.56	11.55	11.55	
H_2O	18	2.60	2.11	2.56	2.53
$(NH_4)_2O,2MoO_3,J_2O_5,H_2O$	692	100.00	99.32	99.40	100.00

b) *Ammoniumperjodmolybdate.* α) $5(NH_4)_2O,12MoO_3,J_2O_7,12H_2O$. *Bzw. Ammoniumhexamolybdänperjodat.* — Darst. wie beim Lithiumsalz aus 1 Mol. H_5JO_6, 6 Mol. MoO_3 und Ammoniumkarbonat, dessen Menge etwas geringer ist, als 5 Mol. NH_3 entspricht. — Glänzende, bisweilen ganz große Kristalle, entweder vierseitige durchsichtige mit dem K-Salz isomorphe Tafeln oder dünne sechsseitige Blätter. BLOMSTRAND (*Z. anorg. Chem.* **1**, (1892) 10). Triklin; $a:b:c = 0.7417:1:0.9550$. $\alpha = 122°43'$; $\beta = 69°2'$; $\gamma = 75°29\frac{1}{2}'$. Vierseitige Tafeln mit a{100}, b{010}, c{001}, q{0$\bar{1}$1}, m{1$\bar{1}$0}; p{110}, o{$\bar{1}$11}. (100) : (010) = *78°22'; (100) : (1$\bar{1}$0) = *38°48'; ($\bar{1}$00) : (111) = *56°5'; ($\bar{1}$10) : (011) = *87°28'; (011) : ($\bar{1}$11) = *57°25'; (010) : (011) = 50°33½'; (011) : (001) = 45°21'; (001) : ($\bar{1}$11) = 70°26½'; ($\bar{1}$10) : ($\bar{1}$11) = 40°53'. Isomorph mit dem Kaliumsalz. *Oder*: $a:b:c = 0.4973:1:0.5770$; $\alpha = 83°35'$; $\beta = 86°17'$; $\gamma = 78°4'$. Sechsseitige Tafeln von c{001} mit m{110}, p{1$\bar{1}$0} q{011}, x{0$\bar{1}$1}. (001) : (1$\bar{1}$0) = *89°4'; (001) : (110) = *84°1'; (1$\bar{1}$0) : (110) = *46°42'; (011) : (1$\bar{1}$0) = *101°33'; (011) : (110) = *75°27'; (001) : (0$\bar{1}$1) = 30°57'; (001) : (011) = 27°36'. WEIBULL (*Z. anorg. Chem.* **1**, (1892) 33).

					BLOMSTRAND	
$5(NH_4)_2O$	260	10.12	10.51		9.76 (11.10)	10.34
$12MoO_3$	1728	67.25		66.72		
J_2	253.7	9.87	10.29		9.94	9.50
O_7	112	4.36	4.54		4.39	4.19
$12H_2O$	216	8.40	8.96	8.74	(7.87)	8.39
$5(NH_4)_2O,12MoO_3,J_2O_7,12H_2O$	2569.7	100.00				

β) $4(NH_4)_2O.8MoO_3,J_2O_7,7H_2O$. *Bzw. Ammoniumtetramolybdänperjodat.* — Die konz. Lsg. von α) wird tropfenweise mit NH_3 versetzt. — Prismatische Kristalle; swl. in k. W.; umkristallisierbar. BLOMSTRAND.

				BLOMSTRAND	
$8MoO_3$	1152.0	62.21	62.24	62.32	
J_2	253.7	13.70	14.06		
O_7	112.0	6.05	6.21	37.68	
$4(NH_4)_2O$	208.0	11.23	17.49		10.93
$7H_2O$	126.0	6.81			
$4(NH_4)_2O.8MoO_3,J_2O_7,7H_2O$	1851.7	100.00	100.00	100.00	

D. Molybdän, Jod und die anderen Halogene. a) *Molybdänchlorjodid.* $Mo_3Cl_4J_2$. α) *Mit 3 Mol. H_2O.* — Aus der h. Lsg. von $MoCl_2$ oder $Mo_3(OH)_2Cl_4.2H_2O$ in HJ setzt sich beim Stehen ein schuppig-kristallinischer Nd. ab, zuweilen neben einem amorphen, wahrscheinlich von $Mo_3Cl_4(OH)_2.2H_2O$. BLOMSTRAND (*J. prakt. Chem.* **77**, (1859) 103).

β) *Mit 6 Mol. H_2O.* — Scheidet sich aus der Mutterlauge von α) nach starkem Eindampfen auf dem Wasserbade in Prismen ab, die dem $Mo_3Cl_4Br_2.3H_2O$ ganz ähnlich, nur dunkler rotgelb sind. Läßt sich unverändert aufbewahren. Zerfällt bei Zusatz von W. zu einem lichtgelben Pulver. Verhält sich gegen A. wie $Mo_3Cl_4Br_2.3H_2O$. Rauchende HNO_3 scheidet J ab. — Gef. 17.96% Cl, 32.21 J (ber. 17.92, 32.07). BLOMSTRAND.

b) *Ammoniummolybdänchlorjodid.* $2NH_4J,Mo_3Cl_4J_2,2H_2O$. — Wie 2KCl, $Mo_3Cl_6.2H_2O$ unter Anwendung von NH_3 und HJ. — Dunkelgelblichrote Kristalle, die sich aus HJ umkristallisieren lassen. BLOMSTRAND.

c) *Molybdänhydroxybromid-Molybdänbromjodid.* $Mo_3(OH)_2Br_4.2Mo_3Br_4J_2$, $8H_2O$. — Durch Übersättigen der alkal. Lsg. von $Mo_3(OH)_2Br_4$ mit HJ. BLOMSTRAND (a. a. O., 92 u. 113). Dunkler als $MoBr_2$. ATTERBERG. — Gef. 34.85% Mo, 38.86 Br, 21.51 J (ber. 34.42, 38.24, 20.24). BLOMSTRAND.

Molybdän und Phosphor.

Übersicht: A. *Molybdänphosphid*, S. 953. — B. *Molybdänphosphate*, S. 954. — C. *Hypophosphorigmolybdänsäuren*. a) $Mo_3O_5.7H_3PO_2.3H_2O$(?), S. 954. — b) $Mo_3O_{13},8H_3PO_2,H_2O$(?), S. 954. — D. *Phosphormolybdänsäuren* (Spezialübersicht im Text), S. 955. — E. *Molybdän, Phosphor und Stickstoff.* E^1. Ammoniumhypophosphorosomolybdat, S. 958. — E^2. Ammoniumphosphorosomolybdat, S. 958. — E^3. Ammoniumphosphorosophosphormolybdat, S. 958. — E^4. Ammoniumphosphormolybdate, S. 958. — F. *Molybdän, Phosphor und Halogene*, S. 962.

A. Molybdänphosphid. Mo_2P_2. — Von PELLETIER dargestellt, aber nicht genauer untersucht. — Man setzt ein Gemenge von 1 T. MoO_3 und 2 T. geschmolzener (kalkhaltiger) H_3PO_4 in einem Kohlentiegel eine Stunde einem sehr heftigen Koksfeuer aus (wodurch die Verb. als blasige graue metallische M. erhalten wird, deren Höhlungen kleine metallglänzende Kristalle derselben Substanz auskleiden) und zieht zur Reinigung von Calciumphosphat abwechselnd mit HCl und NaOH aus. — Graues kristallinisches Pulver. D. 6.167. Höchst schwer schmelzbar. Leitet die Elektrizität. Bekleidet sich, unter $CuSO_4$ enthaltender HCl mit Zn in Berührung, mit Cu. — Oxydiert sich allmählich beim Glühen an der Luft, jedoch ohne zu verbrennen. In Cl gelinde erwärmt, bildet es ohne Feuererscheinung Molybdän- und Phosphorchlorid. Heiße HNO_3 löst allmählich zu Molybdän- und Phosphorsäure. Schmelzendes KNO_3 oxydiert

unter Feuererscheinung. Wöhler u. Rautenberg (*Ann.* **109**, 374; *J. B.* **1859**, 162).

			Rautenberg	
2Mo	192	76.52	75.39	74.98
2P	62	23.48	24.9	
Mo_2P_2	264	100.00	100.29	

B. Molybdänphosphate. a) *Molybdäniphosphate.* α) *Dimolybdäniphosphat.* — Man fällt die Lsg. von Mo_2O_3 in HCl durch Na_2HPO_4. — Dunkelgrauer Nd., l. im Überschuß der Lsg. des Mo_2O_3 in HCl. Berzelius.

β) *Saures.* — Die Lsg. des $Mo(OH)_3$ in wss. H_3PO_4 gibt beim Abdampfen eine dunkelpurpurne sirupartige zerfließende, in NH_3 mit schwarzbrauner Farbe lösliche Masse. Berzelius.

b) *Molybdändioxydphosphate.* α) *Normales* (?). — $(NH_4)_2HPO_4$ fällt aus der Lsg. von MoO_2 in HCl hellrote Flocken, wobei die Fl. durch gelöst bleibendes Salz gelb gefärbt bleibt. Berzelius.

β) *Saures.* — Die gesättigte Lsg. des $Mo(OH)_3$ in wss. H_3PO_4 trocknet bei freiwilligem Verdunsten zu einer roten durchsichtigen zähen M. ein, l. in NH_3 mit roter Farbe; fällt nach einer Stunde aus der Lsg. wieder größtenteils. Berzelius. — Eine ähnliche Verb. erhielt Bucholz bei längerem, zuletzt bis zum Glühen gesteigerten Erhitzen von Mo mit H_3PO_4 als graublaue, in W. mit gelbbrauner Farbe l. Masse.

C. Hypophosphorigmolybdänsäuren. a) $Mo_5O_8,7H_3PO_2,3H_2O$(?). — Eine mit konz. HCl stark angesäuerte Lsg. von Ammoniummolybdat wird mit H_3PO_2 versetzt und schwach erwärmt; die Lsg. färbt sich (je nach der Menge der H_3PO_2) blau oder grün; die kupferfarbigen Schuppen, mit denen sich die Fl. zuerst bedeckt, und die sich bald absetzen, werden mit W. gewaschen, bis das Waschwasser keine Rk. auf Cl mehr gibt und auf Thon über H_2SO_4 und $CaCl_2$ getrocknet. — Violette M. aus kupferfarbigen glänzenden Schuppen. U. Mk. einheitlich, doch keine deutliche Kristallisation. Verpufft beim Erhitzen auf Platinblech wie Schießpulver und läßt eine graue M. zurück. Swl. in k. W. mit grüner Farbe; bei langem Stehen der Lsg. an der Luft (schneller beim Erwärmen) wird sie schön blau. Löst sich beim Kochen mit W. anfangs mit grüner Farbe, die schnell ins Dunkelblaue übergeht. Übergießen mit KOH, NaOH oder NH_3 gibt einen gelbbraunen, nach dem Stehen olivgrün werdenden Nd. Kaum l. in verd., auch w. H_2SO_4; l. in k. konz. H_2SO_4 mit schön blauer Farbe, die beim Erwärmen oder Versetzen mit W. gelbbraun wird. Konz. w. HCl löst grün. W. HNO_3 oxydiert und gibt eine farblose Lsg. Scheidet in der Wärme aus $CuSO_4$ Kupfer, aus $AgNO_3$ Silber ab. Das HCl enthaltende Filtrat (s. oben) gibt mit $CuSO_4$ noch in der Kälte CuCl. — Gef. im Mittel 42.11% Mo, 19.71 P, 4.67 H_2O (ber. 42.70, 19.30, 4.81). Mawrow (*Z. anorg. Chem.* **28**, (1901) 162).

b) $Mo_5O_{13},8H_3PO_2,H_2O$(?). — Die w. wss. Lsg. von a) erstarrt beim starken Abkühlen und Umschütteln zu einer blauen M., die beim Absaugen auf einem Filter oder Thonteller wieder in Lsg. geht. Beim Eindampfen der Lsg. in einem Trockenkasten bei 90° bis 95° bleibt eine blaue M. zurück. — Verpufft beim Erhitzen auf Platinblech wie Schießpulver und läßt eine ähnliche graue M. wie a) zurück. L. in W. und in A. mit blauer Farbe. Die Lsg. wirkt stark reduzierend und scheidet aus $CuSO_4$ beim Erwärmen Cu, aus $AgNO_3$ noch in der Kälte Ag, aus $HgCl_2$ Mercurochlorid und Hg ab. Die mit H_2SO_4 versetzte blaue Lsg. wird durch $KMnO_4$ entfärbt, und die farblose Lsg. entfärbt noch lange Zeit das $KMnO_4$ (langsame Rk.). Die blaue Lsg. gibt mit KOH, NaOH, NH_3, Na_2CO_3 gelbbraune Ndd., mit $(NH_4)_2CO_3$, NH_4Cl, $BaCl_2$, $Pb(NO_3)_2$, $Bi(NO_3)_3$ blaue Ndd.; die Ndd. mit $(NH_4)_2CO_3$ und NH_4Cl sind ll. in W., die mit $Pb(NO_3)_2$ und $Bi(NO_3)_3$ fast unl.; der Nd. mit $BaCl_2$ ist im Überschuß des Fällungsmittels ll. (s. bei $BaO,Mo_7O_{20},3H_3PO_2,12H_2O$). — Gef. im Mittel 39.20% Mo, 19.78 P, 2.07 H (ber. 38.89, 20.09, 2.10). Mawrow.

D. Phosphormolybdänsäuren. *Übersicht:* a) *Allgemeines*, S. 955. — b) $24MoO_3$, P_2O_5,xH_2O, S. 955. — c) $20MoO_3$,P_2O_5,xH_2O, S. 956. — d) $18MoO_3$,P_2O_5,xH_2O, S. 957. — e) $5MoO_3$,P_2O_5,$3H_2O$, S. 957. — f) *Phosphormolybdänsäuren von nicht angegebener Zusammensetzung. Verschiedenes. Phosphormolybdate*, S. 957.

a) *Allgemeines.* — Die von Berzelius entdeckte Phosphormolybdänsäure spielt in der Geschichte der komplexen anorganischen Verbb. die Hauptrolle, weil sie zuerst eingehend untersucht wurde, und weil die Zahl der Arbeiten, die sie und ihre Salze behandeln, überragend groß ist. Die Bedeutung liegt hauptsächlich auf analytischem Gebiete. Deshalb werden hier nur die vorwiegend präparativen Arbeiten berücksichtigt. Kieser. — S. auch bei E⁴, S. 958, sowie Bd. I, Abt. 3, S. 163 u. 164. — Die Phosphormolybdänsäuren muß man als Verbb. der Phosphorsäure mit der Metamolybdänsäure betrachten. Péchard (*Compt. rend.* **109**, 301; *J. B.* **1889**, 501).

b) $24MoO_3$,P_2O_5,xH_2O. *Phosphorduodecimolybdänsäure*, *Phosphordodekamolybdänsäure, wohl auch (gelbe) Phosphormolybdänsäure schlechthin.* α) *Mit 3.2 Mol.* H_2O. — Aus einer konz. Lsg. von β) nach reichlichem Zusatz von HNO_3. — Doppelbrechende Kristalle. Finkener (*Ber.* **11**, 1638; s. a. *Dingl.* **230**, 190; *J. B.* **1878**, 1048).

β) *Mit 61 Mol.* H_2O. *Bzw.* H_3PO_4,$12MoO_3$,$29H_2O$. — 1. Durch Zusammenbringen von H_3PO_4 und $Mo(OH)_6$ in wss. Lsg., Konzentrieren durch Eindampfen und Erkalten. Finkener. — 2. Durch Zers. von Ammoniumphosphormolybdat mit Königswasser und wiederholtes Umkristallisieren aus mit HNO_3 angesäuertem Wasser. Miolati (*Rivista tecnica* **3**; *Gazz. chim. ital.* **33**, (1903) II, 335; *C.-B.* **1903** II, 789; **1904** I, 253). S. a. Levi u. Spelta (*Gazz. chim. ital.* **33** I, 207; *C.-B.* **1903** II, 16). — Gelbe, einfach brechende, an der Luft verwitternde Oktaeder. Verliert beim Erhitzen bis 140° 58 Mol. H_2O, bei allmählich erhöhter Temp. auch die übrigen 3 Mol. Finkener. Bei der Entwässerung bei 140° tritt keine tiefere Zers. ein. Die elektrische Leitfähigkeit spricht nicht für dreibasischen, eher für sechsbasischen Charakter. Miolati. S. a. Levi u. Spelta. — Von *Salzen* existieren verschiedene ll. gelbe Natriumsalze. Die verschiedenen mehr oder weniger sauren Kalium-, Ammonium- u. a. Salze erhält man als Ndd., die in HNO_3 in verschiedenem Grade wl. sind, am schwersten wohl die Thallisalze. — Gef. $MoO_3 : P_2O_5$ = 23.68 bis 24.04. Finkener. S. auch α) und γ).

γ) *Mit 62 Mol.* H_2O. *Bzw.* $24MoO_3$,$59H_2O$,P_2O_5,$3H_2O$. — Getrocknetes Ammoniumphosphormolybdat wird in einer Schale mit einem großen Überschuß starken Königswassers erhitzt. Wenn ein Zusatz neuer Säure nötig erscheint, wird nach Absetzenlassen die klare Lsg. abgegossen und frische Säure zugegeben, bis das NH_4-Salz verschwunden ist. Die Fl. wird zum Vertreiben der überschüssigen HCl und HNO_3 abgedampft und die sehr konz. Lsg. stehen gelassen. Umkristallisieren (wobei stets Verlust stattfindet). — Große gelbe oktaedrische, leicht verwitternde Kristalle. Gibbs (*Am. Chem. J.* **3**, 317; *J. B.* **1881**, 281).

			Gibbs
$24MoO_3$	3456	73.31	73.13
P_2O_5	142	3.01	3.12
$62H_2O$	1116	23.68	23.75
$24MoO_3$,P_2O_5,$62H_2O$	4714	100.00	100.00

Die Verb. enthält wohl 1 Mol. H_2O weniger, die Formel ist dann $24MoO_3$,$55H_2O$, P_2O_5,$6H_2O$. Gibbs.

δ) *Mit ungewissem Gehalt an* H_2O. *Bzw.* $24MoO_3$, x-$3H_2O$, P_2O_5,$3H_2O$. — Man verdünnt 300 ccm HNO_3, D. 1.48, mit dem gleichen Vol. W., löst darin 50 g Natriumphosphat, gießt zur k. gehaltenen Fl. eine k. gesättigte wss. Lsg. von 200 g käuflichem Ammoniummolybdat in dünnem Strahl unter

gutem Rühren, wäscht den Nd. durch wiederholtes Dekantieren mit h. etwas HNO_3 enthaltendem W. aus, löst ihn durch Erwärmen mit Königswasser, entfernt durch wiederholtes Eindampfen auf dem Wasserbad unter zeitweiligem Zusatz von wenig W. die Säure, löst den trockenen Rückstand in wenig W., filtriert von wenig ausgeschiedener Molybdänsäure ab, dampft die klare gelbe Lsg. auf dem Wasserbad ein, saugt nach Erkalten ab, wäscht mit wenig Eiswasser und kristallisiert zweimal aus HNO_3-haltigem W. um. — Zentimeterdicke orangegelbe Oktaeder, deren Lsg. durch NH_4Cl unter vollkommener Entfärbung (Abwesenheit von Luteosäure) der Fl. quantitativ gefällt wird. Tabellarische Zusammenstellung des Verhaltens der Säure gegen einige Salz-Lsgg. von Metallen und organischen Basen s. im Original (S. 424). — Gef. $MoO_3 : P_2O_5$ im Mittel 23.89. Kehrmann (*Z. anorg. Chem.* **7**, (1894) 406). — Derselbe (*Ber.* **20**, 1811; *J. B.* **1887**, 522) betrachtet die gewöhnliche gelbe Phosphormolybdänsäure als $OP(OMoO_2 — O — MoO_2 — O — MoO_2 — O — MoO_2 — OH)_3 = PMo_{12}O_{40}H_3$. — Analytische Studien über die Phosphordodekamolybdänsäure, die Bedingungen ihrer Bildung und ihrer Abscheidung als Ammoniumsalz s. bei Hundeshagen (*Z. anal. Chem.* **28**, (1889) 141; *Chem. N.* **60**, 168, 177, 188, 201, 215; *J. B.* **1889**, 2353).

c) $20MoO_3,P_2O_5,xH_2O$. *Phosphordekamolybdänsäure.* α) *Mit 24 oder 41 oder 51 Mol. H_2O.* — Die durch Kochen von Ammoniumphosphormolybdat mit Königswasser erhaltene gelbe Lsg. setzt bei freiwilligem Verdunsten schöne gelbe trikline („doublement obliques") Prismen ab, die 13.3% H_2O enthalten (ber. für $20MoO_2,P_2O_5,24H_2O$ 13.09). — Sie lösen sich äußert leicht in W. und liefern bei freiwilligem Verdunsten tesserale Oktaeder mit 23.4% H_2O (ber. für $20MoO_3,P_2O_5,51H_2O$ 23.3). Dagegen scheidet sich die Säure aus sehr konz. und stark salpetersaurer Lsg. in rhombischen Kristallen mit 19.6% H_2O (ber. für $20MoO_3,P_2O_5,41H_2O$ 19.63) ab. — Wird die Säure mit CaO gemischt und bei beginnender Rotglut zuerst einem Strom von H_2S, dann einem Strom von HCl ausgesetzt, so entstehen $CaCl_2$, durch W. entziehbar, Apatit, durch HCl entziehbar, und kristallinisches MoS_2. — Scheint sechsbasisch zu sein. Fällt aus stark sauren Lsgg. der Salze des K, NH_4, Rb, Cs, Tl und der organischen Alkaloide, nicht aus denen des Na und Li gelbe *Phosphormolybdate.* Die Schwermetallsalze werden aus hinlänglich sauren Lsgg. nicht gefällt. Über zwei anomale Silbersalze s. ds. Handb. V, **2**, 194. Das Kalium- und das Thalliumsalz schmelzen bei dunkler Rotglut und kristallisieren beim Erkalten. — Alkalien zers. die Säure und die Salze unter B. von Molybdaten und von Diphosphorpentamolybdaten: $20MoO_3,3H_2O,P_2O_5 = 5MoO_3,3H_2O,P_2O_5 + 15MoO_3$. Debray (*Compt. rend.* **66**, 704; *J. B.* **1868**, 223). Vgl. Wurtz (*Dict. Chim., Paris* **2**, 445). Sonnenschein (*J. prakt. Chem.* **56**, 302; *J. B.* **1852**, 724; *Ann.* **104**, 45; *J. B.* **1857**, 599). Debray (*Bull. soc. chim.* [2] **5**, 404; *J. B.* **1866**, 794).

β) *Mit 52 Mol. H_2O.* — Parmentier berechnet aus dem Gehalt der Debray'schen, Säure mit 23.4% H_2O 52 (s. oben ber. 51) Mol. H_2O (ber. 23.6%) und macht über die Eigenschaften der Säure nachstehende Angaben. Kieser. Übergießt man die Säure $20MoO_3,P_2O_5,52H_2O$ mit einer geringen Menge von reinem und trocknem Ae., so löst sie sich schnell unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, der Ae. gerät ins Kochen. Fügt man überschüssigen Ae. zu, schüttelt und läßt wieder stehen, so sieht man zwei deutlich abgegrenzte Schichten: eine untere, stark gelb gefärbte, die sämtliche Säure enthält, und eine obere, fast farblose, nur aus Ae. bestehende, die sich durch Schütteln nicht mit der unteren mischen läßt. War die Säure nicht trocken oder der Ae. nicht wasserfrei, so bildet sich noch eine mittlere aus W. bestehende Schicht.

100 T. Ae. lösen bei

Temp.	0	8.1	19.3	27.4	32.9°
g der Verb.	80.6	84.7	96.7	103.9	107.9

Die äth. Lsg. ist schwerer als W.: bei 13° gesättigt. D. etwa 1.3; löst sich nicht in W.: A. löst sie in allen Verhältnissen. Die mit Ae. gesättigte Lsg. der Säure kann noch viel Säure, immer unter Wärmeentwicklung, lösen, aber es scheidet sich W. ab, das auf der Lsg. schwimmt. PARMENTIER (*Compt. rend.* **104**, (1887) 686).

d) $18MoO_3.P_2O_5.xH_2O$. *Bzw.* $18MoO_3.x\text{-}3H_2O.P_2O_5.3H_2O$. *Phosphorlutеomolybdänsäure.* — 1. Eine warm gesättigte Lsg. des Kaliumsalzes in wenig W. wird mit dem fünffachen Volumen starken A. vermischt, dem man vorher die zur Bindung des K eben ausreichende Menge H_2SO_4 zugefügt hat. Man setzt dann noch das gleiche Volumen Ae. zu, läßt einige Zeit in einer Kältemischung stehen, filtriert und läßt die Lsg., schließlich über H_2SO_4, verdunsten. Tritt Grünfärbung ein, so setzt man einige Tropfen Bromwasser hinzu. — 2. Einige g des gelben Molybdänsäurehydrats werden mit 1 ccm sirupdicker Phosphorsäure und 50 ccm W. zum Sieden erhitzt, wobei zuerst b) auskristallisiert, das sich beim Stehen in mehreren Wochen wieder verflüssigt und dann eine Lsg. von d) bildet. — Lange durchsichtige orangerote hygroskopische Prismen, l. in W. wohl in jedem Verhältnis. Verwittert über H_2SO_4 vollkommen, löst sich dann in W. unverändert unter starker Erhitzung momentan auf. Tabellarische Zusammenstellung des Verhaltens gegen einige Salz-Lsgg. von Metallen und organischen Basen s. im Original (S. 425/26). KEHRMANN.

e) $5MoO_3.P_2O_5.3H_2O$. *Diphosphorpentamolybdänsäure.* — Die freie Säure läßt sich nicht durch Zers. der Salze [siehe bei c.α)] erhalten, weil letztere sich mit Säuren in freie Phosphorsäure und Salze von c.α) zersetzen: $4\text{-}5MoO_3.P_2O_5.3H_2O) = 20MoO_3.P_2O_5.3H_2O + 6H_3PO_4$. Die Salze sind farblos oder fast farblos und perlglänzend. Sie lösen sich sehr leicht in Wasser. DEBRAY. Über die NH_4-, K- und Na-Salze s. unten. Das ds. Handb. V. **2**. 194 erwähnte Ag-Salz entsteht nach DEBRAY bei WURTZ (*Dict. Chim.* **2**, 447) durch Doppel-Zers. Ist dasselbe unl.?

f) *Phosphormolybdänsäuren von nicht angegebener Zusammensetzung. Verschiedenes. Phosphormolybdate.* — Noch feuchte Molybdänsäure bildet beim Digerieren mit wenig H_3PO_4 eine citronengelbe, in W. unl. Verb. BERZELIUS. Bei anhaltendem Kochen löst sich ein Teil mit gelber Farbe und hinterbleibt beim Verdunsten der Lsg. als gelbweiße amorphe M., die sich in W. und A. mit gelber Farbe löst und bei stärkerem Erhitzen dunkler wird, ohne ihre Löslichkeit zu verlieren. Jedoch hinterbleibt bei jedem Eindampfen, auch bei 100°, etwas gelbes, in W. unl. Pulver. SVANBERG u. STRUVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **1848**, 48). — Bei größerer Menge von H_3PO_4 löst sich in der Wärme die zuerst gebildete gelbe Verb. zu einer farblosen Fl., die beim Abdampfen eine zähe wasserhelle sehr herb schmeckende, leicht in W. und in A. l. M. hinterläßt. Die alkoh. Lsg. ist gelb, wird beim Verdunsten blau und hinterläßt einen braunen undurchsichtigen Rückstand, der sich in W. wieder mit blauer Farbe löst. BERZELIUS. S. a. SVANBERG u. STRUVE. — Eine ähnlich wie Phosphorwolframsäure erhaltene Verb. gibt mit wenig Ae. eine schwere, ölige, mit mehr Ae. bzw. W. nicht in allen Verhältnissen mischbare Lösung. DRECHSEL (*Ber.* **20**, 1452; *J. B.* **1887**, 524). — Krist. und trockene Phosphormolybdänsäure lösen sich nicht in Ae., aber es bildet sich sofort eine schwere gelbe Fl., die ihre Färbung an W. abgibt, in Ae. jedoch ungelöst bleibt. Reines W. entzieht der gelben öligen Mischung sofort Phosphormolybdänsäure, mit Äther gesättigtes W. ist dazu nicht imstande. Sowohl der amorphe Rückstand der gelben Fl. als auch seine wss. Lsg. sind viel leichter reduzierbar als die gewöhnliche Phosphormolybdänsäure oder die entsprechende Lsg. Selbst das diffuse Tageslicht bildet im ersteren Fall das blaue Mo_3O_8. Trocknet man aber die gelbe Fl. im Dunkeln, so kann man ein schuppiges Präparat erhalten, das, aus A. kristallisiert, aus reiner Phosphormolybdänsäure besteht (Darst. vollkommen reiner Phosphormolybdänsäure aus ihren Salzen). VERDA (*Chem. Ztg.* **30**, 329; *C.-B.* **1906** I. 1528). — Gibt mit Roseochromchlorid $Cr_2.10NH_3.Cl_6 - 2H_2O$ einen voluminösen blaßroten Niederschlag. CHRISTENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **23**, 26; *J. B.* **1881**, 237).

Phosphormolybdate bilden sich immer, wenn H_3PO_4 oder ein l. Phosphat mit der Lsg. eines Molybdats zusammengebracht wird; die Gew. einer freien

Säure ist nicht erforderlich. Sie entstehen auch, wenn ein Phosphat mit einem Molybdat zusammengeschmolzen wird, wenn in W. unl. Molybdate in H_3PO_4 gelöst werden, wenn Molybdänsäure mit Alkaliphosphat digeriert wird und wenn unl. Phosphate und Molybdate zusammen mit einer verd. Säure behandelt werden. — Verlieren beim Erhitzen zuerst ihr Kristallwasser und lassen sich bei Vorsicht wasserfrei erhalten. Manchmal wird jedoch MoO_3 verflüchtigt, selbst aus Salzen, die fixe Alkalien enthalten. Die Lsgg. in NH_3 geben mit H_2S Sulfomolybdate (Unterschied von den Phosphorwolframaten, die nicht zersetzt werden). Gibbs (*Am. Chem. J.* **3**, 317; *J. B.* **1881**, 281).

E. Molybdän, Phosphor und Stickstoff. E[1]. *Ammoniumhypophosphorosomolybdat.* $2(NH_4)_2O,8MoO_3,2H_3PO_2,2H_2O$. — Einem Gemisch von $3(NH_4)_2O$, $7MoO_3$ und Na_3PO_2 wird HCl zugesetzt und kurze Zeit gerührt. Waschen des kristallinischen Salzes mit k. W. — Farblose (wenn rein und frei von Mo_2O_5) prismatische Kristalle, ll. in h. Wasser. Gibbs (*Proc. Am. Acad.* **18**, (1883) 232).

			Gibbs (Mittel)
$2(NH_4)_2O$	104	7.31	7.18
$8MoO_3$	1152	80.89	80.97
$2H_3PO_2$	132	9.27	9.36
$2H_2O$	36	2.53	2.49
$2(NH_4)_2O,8MoO_3,2H_3PO_2,2H_2O$	1424	100.00	100.00

E[2]. *Ammoniumphosphorosomolybdat.* $4(NH_4)_2O,24MoO_3,4H_3PO_3,25H_2O$. — Eine Lsg. von H_3PO_3 wird in eine k. starke Lsg. von $3(NH_4)_2O,7MoO_3$ gegossen. Waschen mit k. W. — Schwefelgelb; ll. in h. W. zu einer gelben Flüssigkeit. Gibbs (*Proc. Am. Acad.* **21**, (1885) 89; s. a. **18**, (1883) 237).

				Gibbs	
$4(NH_4)_2O$	208	4.68	14.82	4.64	14.84
$25H_2O$	450	10.14		10.20	
$24MoO_3$	3456	77.80	85.18	77.45	85.16
$4H_3PO_3$	328	7.38		7.71	
$4(NH_4)_2O,24MoO_3,4H_3PO_3,25H_2O$	4442	100.00		100.00	

E[3]. *Ammoniumphosphorosophosphormolybdat.* $9(NH_4)_2O,72MoO_3,2H_3PO_3,3P_2O_5,38H_2O$. — Eine Lsg. von H_3PO_3 und HCl wird mit einer Lsg. von Ammoniumphosphormolybdat ($10MoO_3 : 2P_2O_5$) gemischt. — Grünlichgelber kristallinischer Nd., unl. in Wasser. Gibbs (*Proc. Am. Acad.* **21**, (1885) 96).

			Gibbs	
$9(NH_4)_2O$	468	3.87	3.96	
$72MoO_3$	10368	85.61	85.56	
$2H_3PO_3$	164	1.35	1.50	
$3P_2O_5$	426	3.52	3.58	3.63
$38H_2O$	684	5.65	5.58	
$9(NH_4)_2O,72MoO_3,2H_3PO_3,3P_2O_5,38H_2O$	12110	100.00		

E[4]. *Ammoniumphosphormolybdate.* — Svanberg u. Struve haben den gelben Nd., der beim Versetzen einer HCl- oder HNO_3-haltigen Lsg. von wenig Phosphat mit Ammoniummolybdat entsteht, zuerst eingehend untersucht und auf ihn als ein Mittel zum Nachweis der H_3PO_4 hingewiesen. Die Ansichten der Forscher über das Ammoniumphosphormolybdat, vor allem über die Zus., weichen (oft sehr beträchtlich) voneinander ab. Kieser.

a) $x(NH_4)_2O,24MoO_3,P_2O_5,xH_2O$. — Die Ammoniumsalze von $24MoO_3,P_2O_5,61H_2O$ enthalten aus saurer Lsg. abgeschieden auf 1 Mol. P_2O_5 stets 24 Mol. MoO_3 mit wechselnden Mengen Alkali. Finkener (*Ber.* **11**, 1638; *Dingl.* **230**, 190; *J. B.* **1878**, 1048). — Der Nd. von Ammoniumphosphormolybdat besitzt eine wechselnde Zus., je nachdem er aus reiner

H_3PO_4 oder aus Salzgemischen, die neben H_3PO_4 sämtliche in gewöhnlichen Ackererde- oder Pflanzenaschen-Lsgg. vorkommende Stoffe enthalten, durch Ammoniummolybdat abgeschieden wird. Im ersten Fall kommen auf 1 Mol. P_2O_5 etwa 2 Mol. NH_3, im letzteren auf 1 Mol. P_2O_5 3 Mol. NH_3. Das Verhältnis 1 Mol. P_2O_5 : 2 Mol. NH_3 fand sich auch bei Bestimmungen in einzelnen Salzen (Phosphaten des K, Ca, Fe''' und Phosphorsalz). König (*Landw. Versuchsstat.* **26**, 360; *J. B.* **1881**, 1169). [Ob das Verhältnis $24MoO_3 : P_2O_5$ vorliegt, ist im Original nicht ausdrücklich gesagt, jedoch wohl anzunehmen. Kieser.] — Die Zus. des Nd. ist nach: Villiers u. Borg (*Compt. rend.* **116**, 989; *Bull. soc. chim.* [3] **9**, 486; *J. B.* **1893**, 2086) $3(NH_4)_2O,24MoO_3,P_2O_5,3H_2O$; nach Babbitt (*J. anal. appl. Chem.* **7**, 165; *C.-B.* **64** I, 957; *J. B.* **1893**, 2087) $(NH_4)_6O_3,24MoO_3,P_2O_5$. — Das bekannte gelbe Ammoniumphosphormolybdat ist nach Gibbs (*Am. Chem. J.* **3**, 317; *J. B.* **1881**, 281) $3(NH_4)_2O,P_2O_5,24MoO_3,H_2O,2(NH_4)_2O$, $P_2O_5,24MoO_3,16H_2O$. Vgl. ferner: Spiess (*Viertelj. Pharm.* **9**, 257); Eggertz (*J. prakt. Chem.* **79**, (1860) 496): von Lipowitz (*Pogg.* **109**, (1860) 135); Rammelsberg (*Ber. Berl. Akad.* **1877**, 573); Finkener (*Ber.* **11**, (1878) 1638); Gibbs (*Am. Chem. J.* **3**, (1881/82) 317, 402); Hundeshagen (*Z. anal. Chem.* **28**, (1889) 141); Friedheim (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 275); Debray (*Compt. rend.* **66**, (1868) 704); Salzer (*Ann.* **187**, 322; *J. B.* **1877**, 230); König (*Landw. Versuchsstat.* **26**, 360; *J. B.* **1881**, 1169); Elias (*Dissert., Bern* **1906**). — S. auch das bei D,a), S. 955 angeführte.

b) $3(NH_4)_2O,22MoO_3,P_2O_5,12H_2O$. — Durch Fällen einer Lsg. von krist. Ammoniummolybdat in HNO_3 mit H_3PO_4. Rammelsberg (*Ber. Berl. Akad.* **1877**, 573; *Ber.* **10**, 1776; *J. B.* **1877**, 293). — Monoklin prismatisch. $a : b : c = 0.5092 : 1 : 0.8466$; $\beta = 90°59'$. Beobachtete Formen: a{100}, b{010}, c{001}, ω{11$\bar{1}$}, ς{10$\bar{1}$}, ξ{21$\bar{2}$}. (100) : (001) = *89°1'; ($\bar{1}$01) : (001) = *59°42'; (11$\bar{1}$) : (010) = 63°1'; ($\bar{1}$11) : (001) = 62°20'; (21$\bar{2}$) : (010) = 75°43'. Nordenskiöld (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **1874**). S. a. Groth (*Chem. Kryst.* **2**, (1908) 882). — Die gelbe lufttrockene Verb. verliert über H_2SO_4 W. völlig, ist dann bei 100° beständig, entwickelt bei 120° schon etwas NH_3. — Gef. 3.25% $(NH_4)_2O$, 86.45 MoO_3, 3.90 P_2O_5, 5.77 H_2O, zusammen 100.37. Rammelsberg. S. a. Gibbs.

c) $8(NH_4)_2O,60MoO_3,3P_2O_5,12H_2O$. *Bzw.* $H_2O,8(NH_4)_2O,3P_2O_5,60MoO_3,11H_2O$. — Dargestellt wie die Ammoniumsalze der Reihe $22MoO_3 : P_2O_5$. — Gelb, kristallinisch, wl. in Wasser. Gibbs (*Am. Chem. J.* **3**, 317; *J. B.* **1881**, 281).

				Gibbs	
$8(NH_4)_2O$	416	4.29	6.52	4.12	6.50
$12H_2O$	216	2.23		2.54	
$60MoO_3$	8640	89.09	93.48	89.21	93.52
$3P_2O_5$	426	4.39		4.31 4.19	
$8(NH_4)_2O,60MoO_3,3P_2O_5,12H_2O$	9698	100.00			

d) $3(NH_4)_2O,20MoO_3,P_2O_5,3H_2O$. *Ammoniumphosphordekamolybdat* von Debray. — Von L. Gmelin (ds. Handb. 4. Aufl. **3**, 511), später von Svanberg u. Struve (*J. prakt. Chem.* **44**, 291; *J. B.* **1847/48**, 945) beobachtet; erst Sonnenschein (*J. prakt. Chem.* **53**, 342; *J. B.* **1851**, 349) erkannte P_2O_5 als wesentlichen Bestandteil. — 1. Bildet sich stets, wo Molybdänsäure, NH_3 und nicht überschüssige H_3PO_4 in saurer Lsg., am besten in HNO_3 zusammentreffen und scheidet sich als gelbes Pulver aus der farblos werdenden Fl. ab. Pyro- oder Metaphosphate an Stelle der Orthophosphate erzeugen den Nd. nicht, H. Rose (*Pogg.* **76**, 26; *J. B.* **1847/48**, 945), oder doch nicht, bevor sie in Orthophosphat verwandelt sind. Struve (*J. prakt. Chem.* **54**, 288; *J. B.* **1851**, 615). Falls diese Umwandlung langsam erfolgt, so scheidet sich die Verb. aus dem HNO_3-sauren Gemisch von $Na_4P_2O_7$ und Ammoniummolybdat in kleinen glänzenden Kristallen ab. Debray. — 2. Durch freie Phosphordekamolybdänsäure aus stark sauren Lsgg. der Ammoniumsalze gefällt. Debray (*Compt. rend.* **66**, 704; *J. B.* **1868**, 225). Um den Nd. frei von beigemengter Molybdänsäure zu erhalten, löst Lipowitz (*Pogg.* **109**, 135; *J. B.* **1860**, 618) 2 T. reine Molybdänsäure und 1 T. Weinsäure in 15 T. W. bei gelinder Wärme, fügt 10 T. NH_3, D. 0.97, dann 15 T. HNO_3 hinzu, erhitzt zum Sieden, wobei sich $^1/_{15}$ der Molybdänsäure ab-

scheidet, filtriert, erhitzt das Filtrat, das weder durch Säuren noch beim Kochen getrübt wird, und fügt auf 100 T. Filtrat 1 T. H_3PO_4 hinzu. Der sogleich entstehende gelbe Nd. ist mit 2% HNO_3 enthaltendem W. zu waschen und neben H_2SO_4 zu trocknen. Lipowitz. S. a. Seligsohn (*J. prakt. Chem.* **67**, 470; *J. B.* **1856**, 375). — Kanariengelbes, auch bei starker Vergrößerung amorphes Pulver. Svanberg u. Struve. — Verliert unter Rotglut bei Luftabschluß sämtliches NH_3 und W. und hinterläßt einen teils braunen oder grauen, teils grünen Rückstand, der in h. konz. HNO_3 leicht unter Entw. roter Dämpfe mit gelber Farbe, bis auf einen blaugrauen Rückstand l. ist. Die gelbe Lsg. wird beim Erkalten farblos, beim Erwärmen wieder gelb und liefert beim Eindampfen kleine gelbe Rhomboeder, die an der Luft zerfließen und dann Regulär oktaeder [wohl Phosphordekamolybdänsäure, vgl. S. 956] absetzen. Svanberg u. Struve. — Kaum l. in W. oder wss. Säuren, ll. in wss. NH_3 und Alkalien. Svanberg u. Struve. Bei Ggw. von überschüssigem Ammoniummolybdat fast unl. in verd. NH_3. Unl. auch in einer schwach sauren Lsg. des Ammoniumnitrats. E. Richter (*Z. anal. Chem.* **10**, (1871) 471). Viel Essigsäure beschleunigt die Fällung. Struve. Dagegen wirken lösend oder beeinträchtigen die Ausscheidung, selbst bei Ggw. von Ammoniummolybdat und freier HNO_3: HCl, NH_4Cl und andere Metallchloride, Weinsäure, große Mengen von Ammoniumoxalat und -citrat; bei Ggw. überschüssiger Phosphorsäure wird die Verb. überhaupt nicht erhalten. S. Fresenius (*Z. anal. Chem.* **3**, (1864) 446), König (*Z. anal. Chem.* **10**, (1871) 307). Nach Sonnenschein wirken lösend sehr viel W. oder A., Ätzalkalien, Alkalikarbonate, Ortho-, Pyro- und Metaphosphate der Alkalien, $Ba_2B_4O_7$, $Na_2S_2O_6$, $Na_2S_2O_3$, $NaC_2H_3O_2$, Na_3AsO_4, Na_3AsO_3, $KNaC_4H_4O_6$, $(NH_4)_2C_2O_4$, H_3PO_4 und konz. H_2SO_4, — dagegen nicht Ammoniummolybdat, $(NH_4)_2SO_4$, K_2SO_4, $KH_5C_4O_6$, KHC_2O_4, KNO_3, $KClO_3$, KCl, KBr, KJ, NaBr, $NaNO_3$, HNO_3, HCl, H_3BO_3, $H_6C_4O_6$, $H_2C_2O_4$ und verd. H_2SO_4. — Es ist nicht angegeben, ob Sonnenschein den fertig gebildeten Nd. mit diesen Verbb. behandelte, oder sie vor der Fällung zusetzte. Kraut.

			Svanberg u. Struve Bei 100°	Sonnenschein Bei 120°			Nutzinger Bei 100°	Lipowitz Neben H_2SO_4	Seligsohn Bei 100°
$3(NH_4)_2O$	156	4.80					3.48		3.57
$20MoO_3$	2880	88.62		86.70	86.11	85.42	92.70		90.74
P_2O_5	142	4.37	3.63	3.02	2.93	3.12	3.82	3.61	3.14
$3H_2O$	72	2.21							
	3250	100.00							

$3(NH_4)_2O,20MoO_3,P_2O_5,3H_2O$

Nutzinger (*Pharm. Viertelj.* **4**, 549; *J. B.* **1855**, 374). Svanberg u. Struve fanden außerdem 9.49, Sonnenschein 10.91 bis 11.40, Seligsohn 5.76% $NH_3 + H_2O$. — Debray, der obige Formel angab, veröffentlichte keine Analyse.

e) $3(NH_4)_2O,18MoO_3,P_2O_5,14H_2O$. — Aus der Mutterlauge des Salzes $3BaO,24MoO_3,P_2O_5,xH_2O$ durch Versetzen mit verd. H_2SO_4, Abfiltrieren vom $BaSO_4$ und Sättigen mit festem gepulvertem NH_4Cl. Man läßt den kristallinischen Nd. nach Waschen mit k. W. und Lösen in wenig lauwarmem W. in der Luftleere über H_2SO_4 kristallisieren. — Orangerote dicke prismatische Kristalle. Die wss. Lsg. hält sich bei gewöhnlicher Temp. einige Tage unverändert; in der Wärme trübt sie sich bald unter Ausscheidung von d). Kehrmann (*Z. anorg. Chem.* **7**, 406; *J. B.* **1894**, 655).

		Kehrmann		
NH_3	3.24		3.34	3.40
MoO_3	82.49	83.82	83.66	
P_2O_5	4.52	4.54	4.60	
H_2O	9.74			
$3(NH_4)_2O,18MoO_3,P_2O_5,14H_2O$	99.99			

f) $3(NH_4)_2O,16MoO_3,P_2O_5,14H_2O$. — Wurde bei der Darst. von h) erhalten. — Weißer kristallinischer Nd., unl. in k., l., jedoch unter Zers., in viel sd. Wasser. Gibbs (*Am. Chem. J.* **3**, 317; *J. B.* **1881**, 281).

			Gibbs
$3(NH_4)_2O$	156	5.46	5.25
$16MoO_3$	2304	80.73	
P_2O_5	142	4.97	5.19
$14H_2O$	252	8.84	8.91
$3(NH_4)_2O,16MoO_3,P_2O_5,14H_2O$	2854	100.00	

g) $5(NH_4)_2O,10MoO_3,2P_2O_5$. α) *Mit 7 Mol. H_2O. Bzw.* $3(NH_4)_2O,P_2O_5$, $5MoO_3,H_2O + 2(NH_4)_2O,P_2O_5,5MoO_3,6H_2O$. — Man löst MoO_3 in kleinen Portionen in der h. Lsg. von Ammoniumphosphat und läßt erkalten. — Weiß, kristallinisch; nach Eindampfen des Filtrats farblose Kristalle. Gibbs (*Am. Chem. J.* **3**, (1882) 402).

			Gibbs (Mittel)
$5(NH_4)_2O$	260	12.32	12.32
$10MoO_3$	1440	68.24	
$2P_2O_5$	284	13.46	13.26
$7H_2O$	126	5.89	6.29
$5(NH_4)_2O,10MoO_3,2P_2O_5,7H_2O$	2110	100.00	

β) *Mit 9 Mol. H_2O. Bzw.* $3(NH_4)_2O,4NH_4PO_3,10MoO_3,9H_2O$. *Ammoniummonometaphosphormolybdat.* — Bleibt beim Verdampfen der mit NH_3 neutralisierten und mit $3(NH_4)_2O,7MoO_3$ versetzten Lsg. der glasigen Phosphorsäure als farbloses Gummi zurück, das sich nach einiger Zeit in eine kristallinische M. umwandelt. — Durch Umkristallisieren farblose, in W. ll. tafelförmige Kristalle. Gibbs (*Proc. Am. Acad.* **21**, 116; *J. B.* **1885**, 535).

				Gibbs	
$5(NH_4)_2O$	260	12.12		12.19	
$10MoO_3$	1440	67.10	80.33	66.78	80.19
$2P_2O_5$	284	13.23		13.41	
$9H_2O$	162	7.55		7.62	
$5(NH_4)_2O,10MoO_3,2P_2O_5,9H_2O$	2146	100.00		100.00	

h) $3(NH_4)_2O,5MoO_3,P_2O_5,7H_2O$. *Ammoniumdiphosphorpentamolybdat.* — 1. Man löst d) in NH_3 und läßt freiwillig verdunsten. Hierbei scheidet sich zuerst h), dann fast phosphorsäurefreies $3(NH_4)_2O,7MoO_3,4H_2O$ ab. Erwärmen bei der Darst. ist zu vermeiden. Zum Umkristallisieren kann man das Salz durch Übergießen mit wenig h. W. und ein wenig NH_3 lösen. Zenker (*J. prakt. Chem.* **58**, 256; *J. B.* **1853**, 355). Nach Debray bei Wurtz (*Dict.* **2**, 447) kristallisiert zuerst $3(NH_4)_2O,7MoO_3,4H_2O$, dann d). — 2. Man löst Ammoniummolybdat und wenig Ammoniumphosphat in W. und läßt verdunsten, Zenker, oder man löst beide Salze in solchem Verhältnis, daß auf 5 Mol. MoO_3 2 Mol. H_3PO_4 kommen und dampft ein, Debray, Gibbs (*Am. Chem. J.* **3**, (1882) 402), oder man löst h. und läßt erkalten. Werncke (*Z. anal. Chem.* **14**, (1875) 12). Aus der Lsg., die nicht über 1 Mol. MoO_3 auf 2 Mol. H_3PO_4 enthält, kristallisiert beim Erkalten nur Ammoniumphosphat; enthält sie 5 Mol. MoO_3 auf 2 Mol. H_3PO_4, und läßt man sie mit NH_3 übersättigt neben CaO stehen, so erscheint zuerst h), dann $(NH_4)_2MoO_4$. Werncke (*Z. anal. Chem.* **14**, (1875) 12).

Zolllange glasglänzende, anscheinend trikline Säulen, Zenker; perlglänzend, Debray; seidenglänzende Garben von Nadeln, Zenker; glasglänzende prismatische Kristalle. Gibbs. Trocken in verschlossenen Gefäßen und auch in trockner Luft beständig, wird feucht leicht trübe und löst sich dann nicht mehr vollständig in W. — Beim Glühen hinterbleibt ein blaugrauer bis schwarzer, nur stellenweise gelber Rückstand, der durch Erhitzen mit HNO_3 nur teilweise gelb wird. Zenker. — Ll. in h., weniger ll. in k. Wasser. Zenker; Gibbs. Die Lsg. reagiert schwach sauer; beim Kochen oder längeren

Stehen an der Luft bei mittlerer Temp. entweicht NH_3, und es scheidet sich ein weißer den Gefäßwänden anhaftender Nd. ab, l. in NH_3. ZENKER. Liefert mit Säuren d), setzt sich beim Schmelzen mit der ber. Menge KNO_3 oder $NaNO_3$ um. DEBRAY. — S. a. FRIEDHEIM (*Z. anorg. Chem.* **6**, (1894) 33).

			ZENKER	WERNCKE
$3(NH_4)_2O$	156	13.63	13.50	13.45
$5MoO_3$	720	62.94		
P_2O_5	142	12.41	12.58	12.63
$7H_2O$	126	11.02	11.28	11.06
$3(NH_4)_2O,5MoO_3,P_2O_5,7H_2O$	1144	100.00		

Obige Formel, die von ZENKER herrührt, wurde von DEBRAY, der jedoch keine Analysen veröffentlichte, bestätigt.

i) $2(NH_4)_2O,4MoO_3,P_2O_5,5H_2O$. — Aus 2 Mol. MoO_3 und 1 Mol. $(NH_4)_2HPO_4$ neben g). FRIEDHEIM (*Z. anorg. Chem.* **6**, (1894) 33).

		FRIEDHEIM	
$(NH_4)_2O$	11.40	10.51	10.79
MoO_3	63.15	63.08	
P_2O_5	15.57	16.14	
H_2O	9.88	10.00	
$2(NH_4)_2O,4MoO_3,P_2O_5,5H_2O$	100.00		

F. Molybdän, Phosphor und Halogene. a) $MoCl_4,PCl_5$. — Beim Erhitzen von b) als metallglänzende M., l. in W. mit fast schwarzer Farbe. CRONANDER (*Bull. soc. chim.* [2] **19**, (1873) 500).

b) $MoCl_4,2PCl_5$. — Bei Einw. von PCl_5 auf $MoCl_5$ oder MoO_2Cl_2. Im letzteren Falle entstehen gleichzeitig Cl und $POCl_3$. — Bläulich, schwach metallglänzend, nicht kristallinisch. Liefert beim Erhitzen a). L. in W. braun. CRONANDER.

a)			CRONANDER		b)			CRONANDER	
Mo	96	21.50			Mo	96	14.65	16.07	16.68
P	31	6.94	5.70	6.35	2P	62	9.47	8.57	
9Cl	319.5	71.56			14Cl	497	75.88		
$MoCl_4,PCl_5$	446.5	100.00			$MoCl_4,2PCl_5$	655	100.00		

c) $MoCl_5,PCl_5$. — 1.5 g MoO_3 und 10 g PCl_5 werden in einer zugeschmolzenen und mit Cl gefüllten Röhre auf 175° erhitzt. Weiteres siehe Original. Es wird schließlich eine farblose Fl., $POCl_3$ und festes c) erhalten. — Grünlichschwarz, sehr leicht zersetzlich. SMITH u. SARGENT (*Z. anorg. Chem.* **6**, (1894) 384).

			SMITH u. SARGENT			Mittel
Mo	19.11	19.17				19.17
P	6.43		6.84	6.67		6.76
Cl	73.65			73.47	73.14	73.31
$MoCl_5,PCl_5$	99.99					99.24

d) $MoCl_5,POCl_3$. — Beim Erhitzen von 3 Mol. PCl_5 mit 1 Mol. MoO_3 auf 170° im zugeschmolzenen Rohr. — Schwarzgrüne säulenförmige Kristalle, die sich an der Luft schnell zersetzen. Schm. (nach Waschen mit CS_2 und Trocknen in CO_2) bei 125° bis 127°. Sd. gegen 170° und zers. sich in $COCl_3$ und sublimierendes $MoCl_5$. L. in CS_2, unl. in Chloroform und Benzol. PIUTTI (*Gazz. chim. ital.* **9**, 538; *J. B.* **1879**, 288).

			PIUTTI			
Mo	96	22.48	22.6	23.2	23.0	22.8
P	31	7.26	7.15	7.35	7.26	7.4
O	16	3.76				
8Cl	284	66.5	66.5	66.5	66.9	66.7
$MoCl_5,POCl_3$	427	100.0				

e) *Molybdänbromphosphat.* $Mo_3OBr_4.P_2O_5.2H_2O$. — Die alkal. Lsg. von $Mo_3(OH)_2Br_4$ färbt sich mit überschüssiger H_3PO_4 gelb und wird gelb gefällt. Der Nd. läßt sich nicht waschen, nach dem Pressen ist er rot, bei 100° getrocknet graugelb. Die Lsg. wird bei längerem Kochen graugelb gefällt. (Bedarf erneuerter Untersuchung.) Atterberg.

	Gepreßt, bei 100°		Atterberg
3Mo	288	35.91	36.86
O	16	2.00	
4Br	320	39.90	41.86
P_2O_5	142	17.70	17.49
$2H_2O$	36	4.49	
$Mo_3OBr_4.P_2O_5.2H_2O$	802	100.00	

Molybdän und Bor.

A. Molybdänborid. Mo_3B_4. — Bei der Einw. des elektrischen Stromes auf die Mischung von Mo mit Bor im elektrischen Ofen. — Kristallinisch. D. 7.105, Härte 9. Schmilzt sehr hoch. Wird durch Säuren nicht leicht angegriffen. Tucker u. Moody (*J. Chem. Soc.* **81**, 14; *C.-B.* **1902** I, 396; *Proc. Chem. Soc.* **17**, 129; *C.-B.* **1901** II, 14). — S. a. Du Jassonneix (*Compt. rend.* **143**. 169; *C.-B.* **1906** II, 668); Watts (*Bull. Univ. Wisconsin* Nr. **145**, (1906) 255; *C.-B.* **1908** I, 598).

B. Molybdän, Bor und Sauerstoff. a) *Molybdäniborat.* — Dunkelgrauer, beim Trocknen schwarz werdender, in W. unl., in wss. Borsäure wl. Nd. Berzelius.

b) *Molybdändioxydborate.* — α) Die Lsg. von MoO_2 in HCl gibt mit Ammoniumborat einen rostgelben, in W. unl. Nd. — β) $Mo(OH)_4$ löst sich in sd. Borsäure zu einer gelben Fl., die beim Abdampfen unter Gelatinieren das normale Salz absetzt. Berzelius.

c) *Bormolybdänsäure.* — Borsäure löst beim Kochen mit W. Molybdänsäure und bildet, wenn die letztere vorwaltet, eine, gleich Terpentin, klebrige undurchsichtige Fl. Die Lsg. wird beim Erkalten milchig und gibt ein farbloses Filtrat, das beim Abdampfen farblose Kristalle hinterläßt. A. zers. diese in ein gelbes Pulver und in sich auflösende (sehr wenig MoO_3 enthaltende) Borsäure. Berzelius. — S. a. Mauro (*Bull. soc. chim.* [2] **33**, (1880) 564).

Molybdän und Kohlenstoff.

Übersicht: A. Molybdänkarbide, S. 963. — B. Dimethylmolybdat, S. 964. — C. Verbindungen von Molybdänoxyden mit Essigsäure, Oxalsäure und Weinsäure, S. 965. — D. Molybdändioxydicyanid, S. 967. — E. Molybdänrhodanidverbindungen, S. 967. — F. Verbindungen von Molybdänhalogeniden und Molybdänrhodaniden mit organischen Stoffen. F^1. Von Molybdänchloriden, S. 968. — F^2. Von Molybdänbromiden, S. 970. — F^3. Von Molybdänjodiden, S. 971. — F^4. Von Molybdänrhodaniden, S. 971.

A. Molybdänkarbide. a) *Von wechselnder Zusammensetzung.* — Mo löst in der Hitze viel C und scheidet ihn beim Abkühlen als Graphit aus. — Erhitzt man bei der Darst. des Mo nach (9) (S. 879) länger, so greift das Mo den Kohlentiegel an und karburiert sich zu einer grauen spröden und sehr harten M., D. 8.6 bis 8.9 je nach dem Gehalt an C (2.54 bis 5.50%). — Von 2.5% C abwärts wird die Farbe weiß und die Sprödigkeit geringer. — Sättigt man Mo gerade mit C, so erhält man ein in feinen Nadeln kristallisierendes Karbid. — Das graue karburierte Mo ritzt Quarz und Stahl leicht; schmilzt leichter als Mo und bildet, an der Luft geschmolzen, Dämpfe von Molybdänsäure. Moissan (*Compt. rend.* **120**, 1320; *Bull. soc. chim.* [3] **13**, 966; *J. B.* **1895**, 854). S. a. Moissan (*Compt. rend.* **116**, (1893) 1225; *Bull. soc. chim.* [3] **11**, (1894) 857).

b) *Mo_2C.* — 1. Man behandelt 250 g MoO_2 und 50 g Zuckerkohle acht bis zehn Minuten mit 800 Amp. und 60 Volt. Verwendet man mehr C, so findet man ihn in Form von Graphit wieder. Der glänzend weiße kristallinische König

ist leicht spaltbar, die Kristalle sind leicht isolierbar. — 2. Ein schnell bereitetes Gemisch von 25 g MoO_2 und 200 g CaC_2 wird 5 bis 10 Minuten mit 900 Amp. und 50 Volt erhitzt; und die erkaltete M. in W. geworfen. — Längliche Prismen, D. 8.9. Moissan (*Compt. rend.* **125**, 839; *J. B.* **1897**, 653; *Compt. rend.* **120**, 1320; *Bull. soc. chim.* [3] **13**, 966; *J. B.* **1895**, 854).

		Moissan			
		Nach (1)			Nach (2)
Mo	94.12	93.82			94.32
Gebund. C	5.88	5.62	5.53	5.48	5.68
Mo_2C	100.00	99.44			100.00

Die erste Probe von (1) enthielt noch 0.17% Schlacke. Moissan.

c) *MoC.* — Ein Gemenge von 25 g geschmolzenem grob gepulvertem Mo, 25 g Al in kleinen Stücken und 0.2 g Petroleumkoks wird (nicht über 3 Minuten lang) mit 500 Amp. und 100 Volt erhitzt. Der Tiegel wird dabei mit einem Kohlendeckel fest verschlossen. Die Darst. geschieht in Wirklichkeit bei der Siedetemperatur des Al, und zwar in Ggw. von viel inzwischen sehr schnell gebildetem Aluminiumkarbid. Das Schmelzprodukt wird gereinigt. Zu dem Zweck wird der in Aluminiumkarbid eingebettete Klumpen für sich allein grob gepulvert und in der Kälte mit einem Gemisch aus gleichen Teilen konz. NaOH und KOH (heftige Gasentwicklung), dann in gleicher Weise 3 bis 4 Tage auf dem Wasserbad unter zeitweiser Erneuerung der Lauge behandelt, bis sich H nicht mehr entwickelt. Das zurückbleibende schwarze kristallinische Pulver wird auf dem Wasserbad 20 Stunden mit verd. H_2SO_4 (3 : 1) unter mehrmaliger Erneuerung der Säure erwärmt, dann mit k. konz. HCl und endlich mit W. ausgewaschen. Der Rückstand (Gemenge von Mo und C) wird bei 100° getrocknet, und von Graphit durch ein feines Gazesieb und zum größten Teil durch Bromoform völlig befreit. — Graues Pulver, u. Mk. prismatische stark glänzende Kristalle. $D.^{20}$ 8.40. Härte 7 bis 8 (ritzt leicht Glas und Quarz, nicht Rubin). Erhitzen in Ggw. von Luft oder O bildet MoO_3 und CO_2. Verbrennt in Fl mit glänzendem Licht unter B. von CFl_4 und eines weißen Molybdänfluorids. Cl greift bei Rotglut an unter B. von Molybdänchloriden und amorpher Kohle. Br zersetzt bei höherer Temp., J nur oberflächlich. Ein Gemenge von HCl-Gas und Br-Dämpfen greift viel leichter an. Verbrennt auf geschmolzenem $KClO_3$ oder KNO_3 leicht. Wird weder durch W. bei gewöhnlicher Temp. noch durch W.-Dampf bei 500° bis 600° angegriffen. — Säuren, mit Ausnahme von HNO_3, greifen schwierig an; wss. NaOH und KOH nicht, wenn die Verb. ganz frei von Al ist. Moissan u. Hoffmann (*Ber.* **37**, (1904) 3324; *Compt. rend.* **138**, (1904) 1558).

			Moissan u. Hoffmann			
Mo	88.88	87.96	89.02	89.39	89.68	88.02
C	11.11	12.02	11.55			
MoC	99.99	99.98	100.57			

B. Dimethylmolybdat. $MoO_4(CH_3)_2$. — Man trägt in Methylalkohol, der auf dem Wasserbad am Rückflußkühler siedet, fein gepulvertes $MoO_3.2H_2O$ in Portionen ein. — Weiße mikrokristallinische Tafeln, die sich am Licht bläulich färben. Fast unl. in Methylalkohol, wl. in Äthylalkohol und sll. in W. Die wss. Lsg. reagiert sauer gegen Lackmus, läßt sich ohne sichtbare Zers. kochen und liefert beim Einengen eine in W. ll. amorphe glasartige Molybdänsäure. Kryoskopische Bestt. s. Original. Rosenheim u. Bertheim (*Z. anorg. Chem.* **34**, (1903) 427). Hydrolysiert in wss. Lsg. in Molybdäntrioxydhydrat und Methylalkohol. Rosenheim u. Davidsohn (*Z. anorg. Chem.* **37**, (1903) 314).

	Berechnet	Rosenheim u. Bertheim Gefunden							
C	12.62			11.10		11.81		11.14	
H	3.18			3.61		3.45		3.25	
Mo	50.54	49.54	49.68	48.79	48.68	49.02	49.11	49.58	49.32

C. Verbindungen von Molybdänoxyden mit Essigsäure, Oxalsäure und Weinsäure. C[1]. *Mit Essigsäure.* a) *Molybdänoacetat.* — Durch doppelte Affinität. — Dunkelgrauer, nach dem Trocknen schwarzer Nd., wl. in überschüssiger Essigsäure. Berzelius (*Pogg.* **6**, (1826) 379).

b) *Molybdäniacetat.* — $KC_2H_3O_2$ gibt mit wss. $MoCl_3$ einen rostbraunen Nd., der an der Luft, ohne sich zu bläuen, zu einem dunkelbraunen Pulver austrocknet, und sich im nicht getrockneten Zustande in kochender Essigsäure zu einer gelben, beim Erkalten (durch Ausscheiden des normalen Salzes) gelatinierenden Fl. löst. Berzelius (*Pogg.* **6**, (1826) 349).

c) *Molybdänessigsäure.* — Die Lsg. der Molybdänsäure in sd. Essigsäure ist bei Überschuß der ersteren trübe; das Filtrat gibt beim Abdampfen eine farblose Gallerte, die beim Verdunsten an der Luft gelb wird und zu einem gröblichen gelben Pulver zerspringt; swl. in W. mit gelber Farbe. Berzelius (*Pogg.* **6**, (1826) 384).

C[2]. *Mit Oxalsäure.* a) *Molybdänooxalat.* — Dunkelgrauer Nd., wird beim Trocknen schwarz, wl. in überschüssiger Oxalsäure. Berzelius.

b) *Molybdänioxalat.* — Schießt bei freiwilligem Verdunsten der wss. Lsg. in schwarzblauen Kristallen an. Aus ihrer Lsg. in W., die rot ist, fällt wss. NH_3 ein blaß ziegelrotes basisches Salz, das sich in überschüssigem NH_3 nicht löst. Berzelius.

c) *Blaues Molybdänioxalat.* — Blaue Lsg., die durch Abdampfen eine blaue M. liefert, und die beim Verdünnen mit wenig W. grün, mit mehr W. braun wird. Heyer (*Crell. Ann.* **1784** II, 14).

d) *Molybdänoxalsäuren.* α) *Von unbekannter Zusammensetzung.* — Durch Digestion der Molybdänsäure mit wss. Oxalsäure. Die selbst bei Überschuß der Molybdänsäure farblose Lsg. gibt beim Verdunsten eine farblose Gallerte, die ohne weiteres Eintrocknen kristallinisch wird, und sich völlig in W., und, mit gelber Farbe, in A. löst. Berzelius. — Vgl. β). S. a. unter C[3].

β) $2MoO_3,C_2O_3,3^1/_2H_2O$. — Eine h. wss. Lsg. von 1 Mol. Oxalsäure löst fast 2 Mol. $MoO_3,2H_2O$ auf. Man setzt der auf dem Wasserbade bis zur Sirupkonsistenz eingedampften Lsg. $^1/_2$ Vol. konz. HNO_3, D. 1.4, zu, läßt mehrere Tage über H_2SO_4 stehen, preßt die abgeschiedene M. auf Thon ab und stellt über KOH. — Weiß, mikrokristallinisch. Färbt sich am Tageslicht schnell blau. Ll. in W., l. in w. Methyl- und Äthylalkohol, sowie in Aceton, unl. in Ae. und Benzol. Beim Eindampfen der Lsgg. erhält man die Verb. nicht in kristallinischer Form zurück. — Konstitution: $(CO_2—MoO_2OH)_2$. Rosenheim u. Bertheim (*Z. anorg. Chem.* **34**, (1903) 436). Vgl. α).

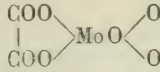
	Berechnet	Rosenheim u. Bertheim Gefunden			
MoO_3	68.09	67.67	67.89	68.03	67.46
C_2O_3	17.02	17.13	16.97	16.88	16.78

Über die Einw. von Oxalsäure auf die Leitfähigkeit von $MoO_3,2H_2O$, s. Grossmann u. Krämer (*Ber.* **36**, (1903) 1606).

γ) MoO_3,C_2O_3, 2 *oder* $3H_2O$. — Man löst die sirupartige Fl., die beim Kochen von MoO_3 mit wss. Oxalsäure entsteht, in mit HNO_3 angesäuertem W. und läßt das Ganze in trockener Luft stehen. Péchard (*Compt. rend.* **108**, 1052; *C.-B.* **1889** II, 70). Rosenheim (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 61). — Monokline Kristalle. Kristallographisches bei Dufet (*Bull. soc. franç. minér.* **12**, (1889) 466; *Z. Kryst.* **20**, (1892) 279). Bleibt trocken am Lichte und im Dunkeln unverändert; wird feucht am Licht blau. Péchard. Wird im direkten Sonnenlicht blau, ohne daß ein Gewichtsverlust eintritt, bekommt aber die ursprüngliche weiße Farbe im Dunkeln schnell wieder. Rosenheim. L. in

k., schneller l. in h. W. zu farbloser, stark saurer Lsg. Mit der Säurelösung auf Papier Geschriebenes bleibt in schwachem Licht unsichtbar, wird im Sonnenlicht indigoblau. Die Färbung im Licht verschwindet sofort in Berührung mit Wasser. Anwendung zur Herst. von Photographien. PÉCHARD. Überführungszahl des Anions n = 0.47; 0.48; (bzw. [vgl. Original] n = 0.24). Molekulares Leitungsvermögen (18°).

v	125	250	500	1000	2000
μ_1	123.7	147	170.7	190.7	
μ_2		150.3	170	190.8	201

Konstitution  ROSENHEIM (*Z. anorg. Chem.* **11**, (1896) 225).

			PÉCHARD		
MoO_3	144	57.5	58	57	58
$H_2C_2O_4$	90	35.6	35	35	34.7
H_2O	18	6.9	6.5	7.5	8
$MoO_3,H_2C_2O_4,H_2O$	252	100.0	99.5	99.5	100.7

			ROSENHEIM
MoO_3	144	53.33	53.27
C_2O_3	72	26.66	26.68
$3H_2O$	54	20.01	
$MoO_3,C_2O_3,3H_2O$	270	100.00	

e) *Ammoniummolybdänoxalate.* α) $(NH_4)_2O.2MoO_3,C_2O_3$. — Darst. s. bei γ). — Weiße Krusten, die durch vorsichtiges Behandeln mit lauwarmem Wasser möglichst von den Nadeln befreit werden. ROSENHEIM.

			ROSENHEIM	
$(NH_4)_2O$	52	12.62	12.82	13.04
$2MoO_3$	288	69.90	69.04	68.98
C_2O_3	72	17.48	18.06	18.17
$(NH_4)_2O,2MoO_3,C_2O_3$	412	100.00	99.90	100.19

β) $(NH_4)_2O,2MoO_3,2C_2O_3,3H_2O$. — Aus einer in der Siedehitze mit MoO_3 abgesättigten Lsg. von $NH_4HC_2O_4$. — Feste Krusten wl. prismatischer Kristalle; gut umkristallisierbar. ROSENHEIM (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 367). Überführungszahl für das Anion n = 0.40. ROSENHEIM (*Z. anorg. Chem.* **11**, (1896) 225).

			ROSENHEIM	
$(NH_4)_2O$	52	9.83	10.12	10.14
$2MoO_3$	288	54.44	54.70	54.62
$2C_2O_3$	144	27.22	27.12	27.23
$3H_2O$	54	8.51		
$(NH_4)_2O,2MoO_3,2C_2O_3,3H_2O$	538	100.00		

γ) $(NH_4)_2O,MoO_3,C_2O_3,H_2O$. — Aus der in der Siedehitze mit MoO_3 abgesättigten Lsg. von $(NH_4)_2C_2O_4$ scheiden sich beim Eindampfen swl. weiße kristallinische Krusten ab [siehe α)]. Weitere Anschüsse bringen daneben viel leichter l. glänzende Nadeln und die letzten Kristallisationen letztere allein. Beim Umkristallisieren zersetzen sich die weißen Krusten, die Nadeln kommen unverändert aus der Lsg. hervor und können so allein erhalten werden. — Beim Kochen mit Vanadinsäure färbt sich die Lsg. gelb, so daß ein neutrales Oxalat vorliegt. ROSENHEIM (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 363).

				ROSENHEIM	
$(NH_4)_2O$	52	18.18	18.13		18.19
MoO_3	144	50.36		50.23	
C_2O_3	72	25.18	25.02		25.14
H_2O	18	6.28			
$(NH_4)_2O,MoO_3,C_2O_3,H_2O$	286	100.00			

δ) $(NH_4)(OH),MoO(OH)_3,C_2O_3$. — Darst. analog dem Kaliumsalz. — δ[1]) *Wasserfrei.* — Gelb. — δ[2]) *Mit 1 Mol.* H_2O. — Rot. Beim Erhitzen hinterbleibt unter Erglühen eine beträchtliche Menge N enthaltendes Mo_2O_3. Bailhache (*Compt. rend.* **135**, (1902) 862; *C.-B.* **1903** I, 16).

C[3]. *Mit Weinsäure.* a) *Molybdänotartrat.* — Wie das Oxalat. Berzelius.

b) *Molybdänitartrat.* — Die wss. Lsg. trocknet zu einer blaßroten gummiartigen M. ein, die sich gern grün und blau färbt. Gibt mit Alkalien ohne Fällung dunkelrote Lsgg., die an der Luft farblos werden. Berzelius.

c) *Molybdänweinsäure.* — Die farblose Lsg. gibt beim Abdampfen eine blaue, nicht kristallinische, völlig in W. und in A. l. Masse. Berzelius.

In den Lsgg., die auf 1 Mol. Na_2MoO_4 1 Mol. $H_2C_2O_4$ oder $H_6C_4O_6$ enthalten, sind neutrale Salze zweibasischer komplexer Säuren anzunehmen, die jedoch in den stärkeren Verdünnungen infolge eintretender Hydrolyse zerfallen. Die Ansicht von Gernez, daß Weinsäure mit Na_2MoO_4, je nach der Menge der zugesetzten Salzmoleküle, verschiedene Komplexe bildet, trifft bei den untersuchten Konzz. nicht zu. Es ist sehr wahrscheinlich, daß MoO_3 an die Karboxylgruppe gebunden ist. Grossmann u. Krämer (*Z. anorg. Chem.* **41**, (1904) 43). — Einw. von Weinsäure auf die Leitfähigkeit von $MoO_3,2H_2O$: Grossmann u. Krämer (*Ber.* **36**, (1903) 1606). — Anwendung der Messung des Drehungsvermögens auf das Studium der aus der Einw. von Mg- und Si-Molybdat auf Weinsäurelösungen entstehenden Verbb.: Gernez (*Compt. rend.* **108**, 942; **109**, 151, 769; *J. B.* **1889**, 325).

D. Molybdändioxydicyanid. $MoO_2(CN)_2$. — B. und Eigenschaften siehe bei $2KCN,MoO_2(CN)_2$. Péchard (*Compt. rend.* **118**, 804; *J. B.* **1894**, 1222).

E. Molybdänrhodanidverbindungen. — Die Verbb. mit organischen Stoffen siehe unter F[4]. — a) *Ammoniummolybdänhydroxyrhodanid.* $3NH_4SCN,Mo(OH)(SCN)_3$, $3H_2O$. — Beim Vermischen der wss. Lsgg. von 30 g Ammoniummolybdat und 100 g $(NH_4)SCN$ (Gesamtvol. höchstens 150 ccm) Ausscheidung eines feinen Kristallmehls, das auf Zusatz rauchender HCl schnell dunkelrot wird. Sind bei der Elektroreduktion mit höchstens 2 Amp. an einem sehr großen glatten Pt-Blech unter gutem Durchrühren pro 1 Mo 2 F durch den Elektrolyten gegangen, so wird die abfiltrierte Kathoden-Fl. in den Eiskasten gestellt. Das am nächsten Tage abgeschiedene Cl-haltige Rohmaterial (gelbe in W. spielend l. Kristalle, die durch rauchende HCl wieder gefällt werden) wird auf schwach saugender Nutsche dreimal mit eiskaltem W. ausgewaschen. Große Verluste, aber völlig chlorfrei. Sand u. Maas (*Ber.* **40**, (1907) 4504; **41**, (1908) 1500, 1861). Über die Elektroreduktion vgl. a. Sand u. Burger (*Ber.* **38**, (1905) 3387; **39**, (1906) 1761). — Auf Zusatz von Eisessig zu der Lsg. in wenig W. kristallisiert in der Luftleere b). — Gelbe Kristalle. Sand u. Maas. Rhombisch. $a:b:c = 0.6143:1:0.8943$. Meist bipyramidal entwickelte Kristalle von o{111}, mit c{001}, r{101}. Zwillinge nach {021}. $(111):(\bar{1}11) = *94°42'$; $(111):(001) = *59°40'$; $(111):(1\bar{1}1) = 53°41'$; $(001):(001) = 55°32'$. Steinmetz (*Z. Kryst.* **42**, (1909) 377). In der Luftleere über H_2SO_4 in 2 bis 3 Stunden starker Gewichtsverlust und Übergang der Farbe in Tiefbraun (Gegensatz zu b)). — Gef. 3.85% H, 16.95 Mo, 61.74 SCN, 33.60 S, 12.79 C, 21.91 N (ber. 3.36, 16.85, 61.18, 33.77, 12.64, 22.14). Sand u. Maas.

b) *Ammoniummolybdänhydroxyrhodanidacetat.* $(NH_4)_3MoOH(SCN)_6$, $CH_3.CO_2H$. — $MoZn(SCN)_6,4NH_3$] wird mit 50%ig. Essigsäure gekocht. Man kristallisiert nach scharfem Absaugen nochmals aus Essigsäure um, wäscht mit verd. Essigsäure und dann einmal mit reinem W., verreibt auf Thon und trocknet einige Stunden in der Luftleere über H_2SO_4. — Gelbe glänzende Kristalle. Sand u. Maas. Rhombisch

pyramidal. a : b : c = 0.7255 : 1 : 0.6338. Kombination von m{110}, q{011}, k{01$\bar{1}$}, r{101}, p{10$\bar{1}$}. Am einen Ende ist r groß und g klein, am anderen k groß und p klein. (101) : ($\bar{1}$01) = *82°17′; (011) : (01$\bar{1}$) = *64°44′; (110) : (1$\bar{1}$0) = 71°55′; (110) : (011) = 71°41′; (110) : (101) = 57°49; (101) : (011) = 50°30′. Unvollkommen spaltbar nach m. D = 1.654. V. Rosicky (*Z. Kryst.* **42**, (1909) 376). Bleibt in der Luftleere über H_2SO_4 gelb (Unterschied von a)). Zll. in W. (saure Rk.), l. in Essigsäure, ll. in A., unl. in Bzl. und Äther. Sand u. Maas.

	Berechnet		Sand u. Maas Gefunden		
H	2.96	3.86			
Mo	16.68	16.65	16.83	16.65	16.81
SCN	60.55	59.10			
S	33.43	32.56			
C	16.68	16.47	16.84		
N	21.90	21.90	22.22	21.82	

F. Verbindungen von Molybdänhalogeniden und Molybdänrhodaniden mit organischen Stoffen. F[1]. *Von Molybdänchloriden.* a) *Mit Alkylammoniumchloriden.* — Aus Molybdänylchlorid und dem entsprechenden Aminchlorhydrat. Nordenskjöld (*Ber.* **34**, (1901) 1572). Sämtliche folgenden Angaben von diesem.

a[1]) *Mit Methylammoniumchloriden.* α) $2N(CH_3)H_3Cl,MoOCl_3$. — Gef. 7.42% N, 27.27 Mo, 49.19 Cl (ber. 7.82, 27.16, 50.21).

β) $2N(CH_3)_2H_2Cl,MoOCl_3$. — Gef. 7.14% N, 25.06 Mo, 46.04 Cl (ber. 7.34, 25.16, 45.53).

γ) $2N(CH_3)_3HCl,MoOCl_3$. — Gef. 6.58% N, 23.18 Mo, 43.28 Cl (ber. 6.85, 23.44, 43.35).

δ) $2N(CH_3)_4Cl,MoOCl_3$. — Gef. 6.69% N, 21.66 Mo, 40.29 Cl (ber. 6.40, 21.94, 40.57).

a[2]) *Mit Äthylammoniumchloriden.* α) $2N(C_2H_5)H_3Cl,MoOCl_3$. — Gef. 7.53% N, 25.19 Mo, 45.65 Cl (ber. 7.34, 25.16, 46.53).

β) $2N(C_2H_5)_2H_2Cl,MoOCl_3$. — Gef. 6.41% N, 21.80 Mo, 39.86 Cl (ber. 6.40, 21.94, 40.57).

γ) $2N(C_2H_5)_3HCl,MoOCl_3$. — Erst bei stärkster Konz. als beinahe gallertartige, wahrscheinlich (vgl. Analyse) mit Triäthylaminchlorhydrat gemengte M. ausgeschieden. — Gef. 5.79% N, 18.22 Mo, 33.50 Cl (ber. 5.67, 19.45, 35.97).

b) *Mit Pyridin.* α) $2C_5H_5N.HCl,MoCl_3$. — Man löst $Mo(OH)_2(SCN)_3$, $2C_5H_5N$ (S. 973) oder $2C_5H_5N.SCN,Mo(OH)_2(SCN)_3$ (S. 973) in konz. HCl, kocht Rhodanverbindungen fort, dampft auf dem Wasserbad ein und läßt die konz. bräunliche Lsg. erkalten. — Hellgrüne Nadeln. — Gef. 21.43% Mo, 39.57 Cl (ber. 21.36, 39.49). Rosenheim u. Koss (*Z. anorg. Chem.* **49**, (1906) 148). — S. a. Nordenskjöld.

β) $2C_5H_5N.HCl,MoOCl_3$. — Man überschichtet Verb. F[4], c, γ) (S. 973) mit Aceton, leitet trockenes HCl hindurch, löst die gelbgrünen Kristalle, die unter Farbenumschlag der Lsg. nach Dunkelgrün erhalten werden, in wenig A., dem etwas rauchende HCl zugesetzt ist, in der Hitze, leitet durch das h. Filtrat nochmals einige Blasen von HCl und läßt langsam erkalten. — Sehr schön ausgebildete kuvertförmige grüne Kristalle, die nach dem Waschen mit einer äth. Lsg. von HCl kurze Zeit in der Luftleere getrocknet werden. — Gef. 26.05% C, 3.12 H, 5.91 N, 21.01 bzw. 20.85 Mo, 39.38 Cl (ber. 26.66, 2.66, 6.22, 21.33, 39.33). Sand u. Burger (*Ber.* **39**, (1906) 1761); s. a. *Ber.* **38**, (1905) 3384.

γ) $Mo(OH)_3Cl_2,C_5H_5N$. — Scheidet sich aus der beim Anreiben von β) mit Sprit (wss. A.) erhaltenen Lsg. durch Hydrolyse nach schnellem Filtrieren ab. Nachwaschen mit Sprit. — Kleine hellkupferrote Kristalle. — Gef.

31.70% Mo, 23.68 Cl, 22.05 C, 2.90 H, 4.75 N (ber. 32.32, 23.09, 20.20, 2.69, 4.71). Sand u. Burger.

δ) $MoO(OH)Cl_3.C_5H_5N.2H_2O$. — 1. Durch Umkristallisieren von ε) aus starker HCl. — 2. Aus Lsgg. der Komponenten für ε), aber im Verhältnis Mo : Pyridin = 1 : 1 bis 8 : 1, in starker HCl bei Zimmertemperatur. — Farblose Blättchen, beim Umkristallisieren aus HCl nadelförmig. Weinland u. Knöll (*Z. anorg. Chem.* **44**, (1905) 81).

ε) $Mo(OH)_2Cl_4.2C_5H_5N.2H_2O$. — Wie die Chinolinverbindung (S. 969) bei überschüssigem Pyridin (Mo : Py = 1 : 4) und Lösen der Komponenten (s. dort) in 10- bis 20%ig. HCl. — Weiße, kaum hygroskopische Blättchen. Durch Umkristallisieren aus starker HCl entsteht δ). Weinland u. Knöll.

		Weinland u. Knöll					Weinland u. Knöll	
δ)	Berechnet	Gefunden			ε)	Berechnet	Gefunden	
Mo	27.39	27.9	27.4	28.2	Mo	20.70	20.5	20.8
Cl	30.35	30.0	30.4	29.2	Cl	30.58	30.2	30.6
N	4.01	4.0			N	6.05	6.0	

ζ) $Mo_3O_5(OH)Cl_7.C_5H_5N.10H_2O$. — 1. Aus stark HCl-sauren Lsgg. der Komponenten für ε), aber im Verhältnis Mo : Py = 12 : 1 bei Zimmertemperatur über H_2SO_4. — 2. Als zweite Kristallisation aus einer Lsg. 8 : 1 (s. bei δ)). — Farblose flache hygroskopische Prismen, die schnell durch oberflächliche Reduktion blau werden. Weinland u. Knöll.

η) $Mo_8O_{17}(OH)_2Cl_{18}.C_5H_5N.5H_2O$. — Wie bei Darst. (1) von ζ), aber beim Stehenlassen über H_2SO_4 in der Kälte. Von sich zuweilen ausscheidender Trichlormolybdänsäure durch mäßiges Erwärmen befreit (die Säure löst sich schneller als das Salz). — Vier- und sechsseitige, meist gerade abgeschnittene Prismen; sehr hygroskopisch. Klar l. in W. (Gegensatz zu den anderen analogen Verbb.) Weinland u. Knöll.

		Weinland u. Knöll				Weinland u. Knöll	
ζ)	Berechnet	Gefunden		η)	Berechnet	Gefunden	
Mo	32.27	31.8	32.6	Mo	43.70	43.8	43.7
Cl	27.81	27.4	27.0	Cl	32.28	31.8	32.3
N	1.57		1.8	N	0.71	0.84	

c) *Mit Chinolin.* α) $Mo(OH)_2Cl_4.2C_9H_7N.9H_2O$. — Die Lsg. von MoO_3, 2HCl (1 Mol.) in verd. HCl wird mit der des Chinolins (4 Mol.) in verd. HCl zusammengebracht. Findet hierbei sogleich Abscheidung statt (Gemenge von α) und β)), so erwärmt man bis zur vollständigen Lsg. — Gelbliche Tafeln von rhombischem Umriß; ziemlich luftbeständig. Durch Umkristallisieren aus starker HCl entsteht β). Weinland u. Knöll.

		Weinland u. Knöll	
	Berechnet	Gefunden	
Mo	13.87	13.8	14.3
Cl	20.49	20.0	20.4
N	4.06	4.0	

β) $MoO(OH)Cl_3.C_9H_7N.2H_2O$. — 1. Durch Umkristallisieren von α) aus starker HCl. — 2. Aus Lsgg. von 1 bis 6 Mol. MoO_3, 2HCl und 1 Mol. Chinolin in starker HCl. — Farblose Blättchen, aus konz. HCl umkristallisiert farblose Nadeln. Weinland u. Knöll.

		Weinland u. Knöll			
	Berechnet	Gefunden			
Mo	23.96	23.9	23.8	23.9	23.8
Cl	26.56	26.6	26.5		26.3
N	3.51	3.7			3.6

F[2]. *Von Molybdänbromiden.* a) *Mit Pyridin.* — 1. Aus Lsgg. der Komponenten in etwa 25%iger HBr erhält man bei 3 At. Mo: 1 Mol. Pyridin Verb. α), bei 1 At. Mo: 3 Mol. Pyridin β). Kristallisiert man β) aus etwa 30%ig. HBr um, so erhält man α); setzt man jedoch Pyridinbromhydrat zu, so erhält man β) unverändert wieder. Erhitzt man β) vorsichtig im Reagenzrohr, so wird es rot, indem es Pyridinbromhydrat abgibt. Erhitzt man nun weiter, so schmilzt das rote Salz und sublimiert bei stärkerem Erhitzen. Das geschmolzene rote Salz erstarrt beim Erkalten schön kristallinisch. α) und β) sind beide aus W. umkristallisierbar. Die wss. Lsg. von β) ist rot wie die des roten Salzes α). Weinland u. Knöll (*Z. anorg. Chem.* **44**, (1905) 81). — 2. Die Verbb. $Mo(OH)_2(SCN)_3,2C_5H_5N$ oder $2C_5H_5N.HSCN,Mo(OH)_2(SCN)_3$ (S. 973) werden analog wie bei Verb. F[1],b,α) mit konz. HBr behandelt. Aus der h. Lsg. kristallisiert bei schnellem Abkühlen β), bei langsamem Erkalten α) aus; β) geht beim längeren Liegen an der Luft in α) über. Rosenheim u. Koss (*Z. anorg. Chem.* **49**, (1906) 148).

α) $Mo(OH)Br_4,C_5H_5N$. *Oder* $C_5H_5N.HBr,Mo(OH)_2Br_3$, *bzw.* $(C_5H_5N)HMo(OH)_2Br_4$. — Flache rote Nadeln, Weinland u. Knöll; prismatisch. Rosenheim u. Koss.

	Ber. für $Mo(OH)Br_4,C_5H_5N$	Weinland u. Knöll Gefunden			Ber. für $C_5H_5N.HBr,Mo(OH)_2Br_3$	Rosenheim u. Koss Gefunden
Mo	18.76	18.4	19.4	18.6	18.11	17.22
Br	62.48	62.1		62.5	60.37	61.02
N	2.74	2.8	2.7		2.64	2.82

Nach Rosenheim u. Koss an der Luft auf Thon getrocknet. Über Formel und Analyse s. Original.

β) $Mo(OH)HBr_4,2C_5H_5N$, *bzw.* $MoBr_3(OH)(Br_2H),2C_5H_5N$. *Oder* $2C_5H_5N.HBr,Mo(OH)_2Br_3,2H_2O$, *bzw.* $(C_5H_5N)_2H_2Mo(OH)_2Br_5,2H_2O$. — Flache grüne, Weinland u. Knöll, gelbgrüne, Rosenheim u. Koss, Nadeln.

	Ber. für $MoBr_3(OH)(Br_2H),2C_5H_5N$	Weinland u. Knöll Gefunden			Ber. für $2C_5H_5N.HBr,Mo(OH)_2Br_3,2H_2O$	Rosenheim u. Koss Gefunden	
Mo	14.29	15.2	14.0		13.25	13.51	
Br	59.49	59.0	58.7	59.5	55.27	56.40	56.60
N	4.18			3.9	3.86	3.47	3.52

Nach Rosenheim u. Koss aus konz. Bromwasserstoffsäure umkristallisiert und schnell auf Thon getrocknet. Über Formel und Analyse s. Original.

γ) $Mo(OH)_2Br_4,2C_5H_5N,2H_2O$. *Dipyridintetrabrommolybdat.* — Man fügt zu einer Lsg. des beim Erhitzen von MoO_3 im HBr-Strom entstehenden Gemenges in HBr, die mit Br erwärmt ist und nicht über 20% HBr, kein Brom und kein fünfwertiges Mo enthalten darf, 2 bis 3 Mol. Pyridinbromhydrat auf 1 Mol. MoO_3 zu. Zur Erleichterung der Abscheidung kann man nach dem völligen Abkühlen etwa 40% HBr zugeben. — Gelbe flache Prismen. — Gef. 14.3% Mo, 50.4 Br, 4.8 N (ber. 14.91, 49.67, 4.36). Weinland u. Knöll.

b) *Mit Chinolin.* α) $Mo(OH)Br_4,C_9H_7N,2H_2O$. — Darst. wie bei (2) von β), doch mit 1 At. Mo auf 2 Mol. Chinolin. — Olivengrüne Nadeln. — Gef. 16.0% Mo, 54.8 Br, 2.3 N (ber. 16.05, 53.49, 2.35). Weinland u. Knöll. — Rosenheim u. Koss konnten diese Verb. nicht erhalten.

β) $2C_9H_7N.HBr,Mo(OH)_2Br_3$, *bzw.* $(C_9H_7N)_2H_2Mo(OH)_2Br_5$. — 1. Aus Verb. F[4],d) (s. S. 974) durch HBr. Rosenheim u. Koss. — 2. Der bei der Darst. der tetrabrommolybdänigen Säure (s. S. 948) angeführten Lsg. wird Chinolinbromhydrat (1 Mol. auf 3 At. Mo), gelöst in wenig konz. HBr, zugesetzt.

Weinland u. Knöll. — Rotbraune, Rosenheim u. Koss, rote, Weinland u. Knöll, Nadeln.

	Berechnet von Rosenheim u. Koss	Gefunden Rosenheim u. Koss	Weinland u. Knöll
N	3.54	3.34	3.7
Mo	12.25	12.12	12.1
Br	50.63	50.94	50.6

Weinland u. Knöll berechnen die Formel $MoBr_3(OH)(Br_2H),2C_9H_7N,2H_2O$; doch liegt hier offenbar ein Rechenfehler vor. Rosenheim u. Koss.

γ) $MoO(OH)Br_3,C_9H_7N,2H_2O$. — Aus dem beim Erhitzen von MoO_3 im HBr-Strom entstehenden Gemenge wird durch Lösen in HBr und Erwärmen mit Br eine Lsg. hergestellt, der man Chinolinbromhydrat im Verhältnis von Mo : Chinolin = 3 At. : 1 Mol. bzw. 4 : 1 zufügt; es wird dann mäßig erwärmt, um etwa gebildetes Perbromid zu zerstören und abgekühlt. — Gelblichweiße Blättchen. Gleicht in ihrem Verhalten der Chlor-Verb. Weinland u. Knöll.

	Berechnet	Weinland u. Knöll Gefunden	
Mo	17.98	16.6	17.6
Br	44.93	45.0	44.9
O	2.60	2.6	2.8

F[3]. *Von Molybdänjodiden.* a) *Mit Pyridin.* $5C_5H_5N.HJ,2MoJ_4$, *bzw.* $(C_5H_5N)_5H_5Mo_2J_{13}$. — Man kocht $Mo(OH)_2(SCN)_3,2C_5H_5N$ so lange, bis nur noch HJ entweicht, dampft auf dem Wasserbad ein und läßt die konz. schwarzbraune Lsg. erkalten. Aus konz. HJ umkristallisieren. — Schwarze glänzende Nadeln. Unl. in W. und in den üblichen organischen Solventien; Verb. des vierwertigen Mo. — Gef. 3.01 % N, 8.07 Mo, 73.29 J (ber. 3.11, 8.56, 73.60). Rosenheim u. Koss.

b) *Mit Chinolin.* $3C_9H_7N.HJ,Mo_2OJ_6$, *bzw.* $(C_9H_7N)_3H_3Mo_2OJ_9$. — Darst. analog wie bei a) unter Anwendung von Verb F[4], d) (s. S. 974). — Aussehen und Verhalten wie a). Rosenheim u. Koss.

	Berechnet	Rosenheim u. Koss Gefunden	
N	2.41	2.25	2.05
Mo	11.03	11.50	10.69
J	65.65	65.77	65.32

F[4]. *Von Molybdänrhodaniden.* a) *Mit Alkohol.* $[Mo(SCN)_6,3NH_3,H_2O]H_2$, $^1/_2C_2H_6O,2H_2O$. *Oder* $[Mo(SCN)_6,3NH_3,H_2O]H_2,^2/_3C_2H_6O,H_2O$. — Aus der Lsg. des chlorhaltigen Rohmaterials von E, a) (S. 967) in absol. A. durch Fällen mit Bzl.; zweimaliges Wiederholen der Operation. — Schön gelbes schweres Kristallpulver. Auf Zusatz von Eisessig zu der Lsg. in wenig W. kristallisiert in der Luftleere E, b). Sand u. Maas (*Ber.* **40**, (1907) 4508).

	Ber. für die Verb. mit $^1/_2C_2H_6O,2H_2O$	$^2/_3C_2H_6O,H_2O$	Sand u. Maas Gefunden	
Mo	16.72	16.83	16.84	16.92
SCN	60.63	61.1	61.90	
S	33.45	33.73	33.28	
C	14.63	15.43	15.01	15.64
H	3.48	3.59	4.10	3.86
N	21.95	22.11	21.98	

b) *Mit Äthylendiamin.* α) $3C_2H_4(NH_2)_2.HSCN,Mo(OH)(SCN)_3$, *bzw.* $Mo(SCN)_6OH(HC_2H_8N_2)_3$. — Verb. β) wird mit absol. A. übergossen. Die beim

Zuleiten von trockenem NH_3 unter schwacher Wärme-Entw. erhaltene vollständige Lsg. liefert mit Bzl. eine zähflüssige M., die nach dem Verdunsten des anhaftenden Bzl. und NH_3 allmählich gelbe Kristalle ausscheidet. Abpressen auf Thon, Umfällen aus Sprit mit Bzl. — Gelbe ziemlich harte quadratische Prismen. Schmilzt unter Zers. bei 128°. — Gef. 15.06 bzw. 14.37% Mo, 22.67 C, 26.19 N, 4.61 H (ber. 14.89, 22.33, 26.07, 4.38). Sand u. Maas (*Ber.* **41**, (1908) 1500).

β) $3C_2H_4(NH_2)_2.HSCN,Mo(OH)(SCN)_3,2C_2H_4(NH_2)_2$. — Durch Kochen einer alkohol. Lsg. von Verb. a) mit einer alkoh. Lsg. der gleichen Gewichtsmenge Äthylendiaminhydrat. Umsetzung unter starker Entw. von NH_3. — Schön gelbe perlmutterglänzende Blättchen aus dem Filtrat. Leicht aus Äthylendiaminhydrat umzukristallisieren. Sand u. Maas (*Ber.* **40**, (1907) 4504; **41**, (1908) 1500).

	Berechnet		Gefunden Sand u. Maas			
N	29.32	28.54	27.73	27.18	28.26	26.82
Mo	12.55	12.68		12.52		
H	5.80	5.62		5.50		
S	25.15	25 88				
C	25.10	24.80		24.82		

Die richtige Stickstoffzahl konnte nicht erreicht werden, weil die Verb. leicht extra komplex gebundenes Amin verliert, vgl. a. F⁴, a).

c) *Mit Pyridin.* α) $2C_5H_5N.HSCN,Mo(SCN)_4,2C_5H_5N$, *bzw.* $[Mo(SCN)_6,4C_5H_5N]H_2$. — 30 g des gewöhnlichen Ammoniummolybdates werden an einem glatten Pt-Blech von 300 qcm Fläche mit 1.95 Amp. $4^3/_3$ Stunden reduziert. Das mit überschüssigem Pyridin ausgeschiedene Öl wird mit 100 ccm A. kurz aufgekocht, nach dem Erkalten des Gemisches werden 33 g der Verb. γ) abgesaugt. Das mit viel Ae. versetzte Filtrat bleibt über Nacht stehen, wobei aus dem abgeschiedenen Öl noch etwa 2 g der Verb. γ) auskristallisieren. Das Öl wird in verd. wss. NH_3 gelöst, das Filtrat nach Zugabe von zerstoßenem Eis ganz allmählich unter gutem Rühren mit verd. HCl angesäuert. Die ersten Anteile der Verb. scheiden sich emulsionsartig aus, verwandeln sich aber bald in einen schweren kristallinischen Nd. Wenn erneuter Zusatz von HCl nichts mehr fällt, saugt man ab, wäscht mit W. und trocknet — Ausbeute 47 g — auf Thon an der Luft. Lösen in KOH und Einleiten von CO_2 liefert eine deutlich kristallisierte gelbe Fällung, die nach Waschen mit W. und Trocknen auf Thon in der Luftleere die Zus. der reinen Verb. zeigt. — Gelb kristallinisch. Fast unl. in Ae. Löst man die Verb. in Alkalilauge, so wird ein Teil des Pyridins abgespalten. Die klare, kaum gelbe Lsg. zeigt starken Pyridingeruch und zers. sich beim Erwärmen unter Abscheidung eines dunklen Hydrats, die sich erst allmählich vervollständigt (Fällung ist MoS_2-haltig). Gef. 12.86% Mo, 26.07 S, 41.00 C (ber. 12.60, 25.20, 40.94). Sand u. Burger (*Ber.* **39**, (1906) 1761; **38**, (1905) 3384). Vgl. ferner bei β).

β) $2C_5H_5N.HSCN,Mo(SCN)_4,4C_5H_5N$, *bzw.* $Mo(SCN)_6.4C_5H_5N,2HC_5H_5N$. — Man läßt eine mit Pyridin versetzte methylalkoholische Lsg. von α) langsam verdunsten. — Schwefelgelbe prismatische Kristalle. Schmilzt bei 115° zu einer braunen Fl. Ll. in Mineralsäuren, A. und Aceton. Sand u. Burger.

	Berechnet		Sand u. Burger Gefunden	
Mo	10.45	10.23	10.29	10.38
S	20.91	20.35		
C	46.62	46.40	46.33	
N	18.30	17.90		
H	3.49	3.74	4.07	

γ) $Mo(OH)_2(SCN)_3,2C_5H_5N$. — 1. Man trägt in 10%ige wss. HSCN einen Überschuß von MoO_3 ein (schon in der Kälte zeigt sich eine schwache Rotfärbung), kocht am Rückflußkühler, solange noch eine Rk. eintritt, filtriert und versetzt die tiefpurpurrote Lsg. tropfenweise mit Pyridin. Jeder Zusatz verursacht, solange kein Überschuß von Pyridin angewandt ist, die Abscheidung eines schwarzroten Öles, das sich nach kurzem Stehen in eine schwarze Kristallmasse verwandelt. Werden die schwarzen Kristalle abfiltriert, so scheiden sich aus der Lsg. nach 24-stündigem Stehen braunrote Nadeln von gleicher Zus. ab. — 2. Schüttelt man die rote wss. Lsg. von MoO_3 in HSCN mit Ae. aus, versetzt die über Na_2SO_4 getrocknete äth. Lsg. mit Pyridin und kocht das hierbei sich abscheidende rotviolette Öl nach dem Abgießen des Ae. einige Minuten mit absol. A., so erhält man die braunroten Nadeln. Rosenheim u. Koss (*Z. anorg. Chem.* **49**, (1906) 148). — Darst. s. a. bei Sand u. Burger (*Ber.* **39**, (1906) 1761). — Die schwarzen Kristalle geben beim Umkristallisieren aus W. die braunroten. Rosenheim u. Koss. Läßt sich aus sd. A. gut umkristallisieren: braune diamantglänzende federförmige Kristallaggregate, Schmp. 182°. Sand u. Burger. Die rotbraunen Kristalle schmelzen unscharf bei etwa 180° unter Zers., die schwarzen haben keinen deutlichen Schmelz- oder Zersetzungspunkt. Beide Formen sind wl. in W., unl. in A. und Ae. Zers. sich beim Kochen mit Alkali unter Abscheidung von braunem Molybdänpentoxydhydrat. — Ist eine Verb. des fünfwertigen Mo, wie durch Analyse und Umsetzungen bewiesen wird. Rosenheim u. Koss.

		Rosenheim u. Koss						
		Schwarze Kristalle			Rote Kristalle			
Mo	20.78	20.00	20.22	20.46	20.38	20.41	20.92	20.40
O	6.92							
S	20.78		20.79			20.67		
C	33.77		33.22	33.35		34.54	34.06	
H	2.60		2.69	2.73		3.25	2.91	
N	15.15		15.15	15.13		15.28	15.10	
$Mo(OH)_2(SCN)_3,2C_5H_5N$	100.00							

	Berechnet	Sand u. Burger Gefunden	
Mo	20.78	20.63	20.70
SCN	37.66	37.73	37.99
C	33.76	33.45	
H	2.60	3.03	
N	15.15	15.20	15.04

δ) $2C_5H_5N.HSCN,Mo(OH)_2(SCN)_3$, *bzw.* $2HC_5H_5N,Mo(OH)_2(SCN)_5$. — 1. Man löst γ) in HSCN. — 2. Man setzt zu der wss. Lsg. von MoO_3 in HSCN Pyridinrhodanhydrat. — Schwarze glänzende rhombische Kristalle. Durch W. zersetzt. L. in A. und in Chloroform mit dunkelroter Farbe. Rosenheim u. Koss.

		Rosenheim u. Koss		
Mo	16.55	17.15	16.87	16.62
O	5.54			
H	2.40		2.80	
S	27.58	27.70		28.15
C	31.04		31.10	
N	16.89		16.46	
$(C_5H_5N)_2H_2Mo(OH)_2(SCN)_5$	100.00			

ε) $MoOH\frac{SO_4}{2}(SCN)_3,2C_5H_5N$. — Die braune Verb. γ) wird mit 20%ig. H_2SO_4 übergossen; es entsteht zunächst eine tief purpurrote Lsg., aus der sich bald Kristalle

abscheiden. — Glänzende schwarzgrüne Kristalle. — Gef. 19.17% Mo, 23.01 S ($3^1/_2$ At.), 3.01 S ($^1/_2$ At.) 13.66 N (ber. 19.47, 22.72, 3.25, 14.19). Sand u. Burger (*Ber.* **39**, (1906) 1761).

ζ) $2C_5H_5N.HSCN,Mo(SCN)_4,3C_5H_5N,2HCl$, *bzw.* $Mo(SCN)_6,5C_5H_5N,H_2,H_2Cl_2$. — Man leitet durch die Lsg. von α) in wenig Aceton trockenen HCl, bis eine Probe der sich dunkler färbenden Lsg. mit Ae. eine kristallinische Fällung gibt, vermischt jetzt mit Ae. und kristallisiert die an den Wänden sich ausscheidende rein gelbe kristallinische M. aus A. um. — Sehr gut ausgebildete bernsteingelbe glänzende Kristalle. Schmp. 141°. Sand u. Burger.

	Berechnet	Sand u. Burger Gefunden	
Mo	10.50	10.36	
S	20.99	19.88	20.11
C	40.68	40.55	
H	3.33	3.11	
Cl	7.75	7.39	7.91

d) *Mit Chinolin.* $Mo(OH)_2(SCN)_3,2C_9H_7N$. — Darst. analog c,γ). — Dunkelbraunrote Nadeln. Es wurde nur eine Form beobachtet. — Gef. 16.63% Mo, 12.71 N (ber. 17.07, 12.46). Rosenheim u. Koss.

Molybdän und Kalium.

Übersicht: I. *Kalium, Molybdän und Sauerstoff.* A. Kaliummolybdate (nach abnehmendem Gehalt an Mo im Verhältnis zu K), S. 974. — B. Kaliumpermolybdate, S.977 . — — II. *Kalium, Molybdän und Stickstoff.* $NKMoO(OK)_2$ oder $NHMoO(OK)_2$(?), S. 978. — III. *Kalium, Molybdän und Schwefel.* A. Kaliumsulfomolybdate (Spezialübersicht im Text), S. 979. — B. Kaliummolybdososulfat, S. 982. — C. Kaliummolybdänsulfite, S. 982. — D. Kaliummolybdänsulfate, S. 982. — E. Kaliumsulfomolybdat mit Kaliumnitrat, S. 983. — F. Ammoniumkaliummolybdänsulfit, S. 983. — IV. *Kalium, Molybdän und Selen,* S. 983. — V. *Kalium, Molybdän und Halogene.* A. Kaliummolybdänfluoride, S. 983. — B. Kaliummolybdänoxyfluoride, S. 984. — C. Kaliummolybdänchloride, S. 986. — D. Kaliummolybdänoxychloride, S. 987. — E. Kaliummolybdänoxybromide, S. 987. — F. Kaliumjodmolybdate, S. 988. — G. Kaliumperjodmolybdat, S. 990. — H. Kaliummolybdänchlorjodid, S. 990. — VI. *Kaliumphosphormolybdate.* A. Allein, S. 990. — B. Mit KNO_3, S. 992. — C. Mit Ammoniumphosphormolybdat, S. 992. — VII. *Kalium, Molybdän und Kohlenstoff.* A. Kaliummolybdänoxalate, S. 992. — B. Kaliummolybdäntartrate, S. 993. — C. Kaliummolybdäncyanverbindungen, S. 993. — D. Kalium, Molybdän, Kohlenstoff und Schwefel, S. 996.

I. Kalium, Molybdän und Sauerstoff. A. *Kaliummolybdate.* a) $K_2O,8MoO_3$, $13H_2O$. *Bzw.* $H_2O,K_2O,8MoO_3,12H_2O$. — 1. Man löst Kaliumtrimolybdat in einer Lsg. von l. Molybdänsäure, wobei sich plötzlich ein reichlicher kristallinischer Nd. abscheidet. Beim Erwärmen löst sich alles, und die filtrierte Lsg. setzt beim Erkalten stark glänzende Kristalle von a) ab. Ullik (*Ann.* **144**, (1867) 320). — 2. Durch Einleiten von SO_2 in die wss. Lsg. des Kaliumtetramolybdats (grünlichblaue Färbung infolge teilweiser Reduktion des MoO_3) und Kristallisierenlassen über H_2SO_4. Rosenheim (*Z. anorg. Chem.* **15**, (1897) 180). Etwas grünlich gefärbte Prismen. Rosenheim. Verhält sich beim Erhitzen wie das Natriumsalz. W. zers. unter Abscheidung eines weißen wl. Pulvers. Ullik.

	Berechnet von Ullik	Berechnet von Rosenheim	Ullik (Mittel)	Rosenheim (Mittel)
K_2O	6.504	6.29	6.16	6.38
MoO_3	77.339	77.83		77.83
H_2O	16.157	15.97	16.30	
$K_2O,8MoO_3,13H_2O$	100.000	100.00		

b) und c). $K_2O,5MoO_3$ und $K_2O,4MoO_3$. *Kaliumpenta- und -tetramolybdat.* — Versetzt man eine Lsg. von Molybdänsäure in K_2CO_3 mit viel überschüssiger HNO_3,

so entsteht ein reichlicher voluminöser Nd., aus dem h. W. verschiedene kristallinische Salze auszieht, während ein amorpher, bald leicht auswaschbarer (c)), bald durchs Filter gehender Rückstand (b)) bleibt. Schmilzt beim Erhitzen und erstarrt beim Erkalten kristallinisch. Auch bei starker Glühhitze verflüchtigt sich kein MoO_3. Sowohl b) wie c) sind wasserfrei, b) bildet ein weit feineres Pulver als c). SVANBERG u. STRUVE.

Geschmolzen b)			SVANBERG u. STRUVE	Geschmolzen c)			SVANBERG u. STRUVE
K_2O	94.2	11.57	12.47	K_2O	94.2	14.06	13.95
$5MoO_3$	720	88.43		$4MoO_3$	576	85.94	
$K_2O,5MoO_3$	814.2	100.00		$K_2O,4MoO_3$	670.2	100.00	

d) $K_2O,3MoO_3$. *Kaliumtrimolybdat.* α) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Wie e), nur wird die Fl. nicht eingeengt, sondern mit A. bis zur gerade dauernden Trübung versetzt. — Kleine seidenglänzende Nadeln. Luftbeständig. JUNIUS (*Z. anorg. Chem.* **46**, (1905) 428).

		JUNIUS				
K_2O	16.78					
MoO_3	76.81	76.61	76.44	76.54	76.74	76.87
H_2O	6.41	6.17	6.21	6.13	6.29	6.22
$K_2O,3MoO_3,2H_2O$	100.00					

β) *Mit 3 Mol. H_2O.* — 1. Man übergießt f) mit k. W. und läßt unter häufigem Umrühren einige Tage stehen; erwärmt man, so erstarrt, besonders bei größeren Mengen, das Ganze bald zu einem dicken Brei von feinen Nadeln. SVANBERG u. STRUVE (*K. Sv. Akad. Handl.* **1848**, 11). — 2. Man versetzt eine Lsg. von MoO_3 in K_2CO_3 mit überschüssiger HNO_3. Bei längerem Stehen erscheinen außer d, β) noch andere l. kristallinische und unl. amorphe Salze. Beim Waschen mit k. W. lösen sich zuerst die fremden kristallinischen Salze unter teilweiser Umbildung in d, β). Behandelt man jetzt mit h. W., so löst sich d, β) und scheidet sich aus dem Filtrat sehr langsam in seidenglänzenden Nadeln ab. SVANBERG u. STRUVE. — 3. Man trägt in sd. KOH Molybdänsäure ein, solange sie sich löst, filtriert und läßt stehen. STRUVE (*Bull. Acad. Petersb.* [7] **12**, (1869) 145). — 4. Man schmilzt 1 Mol. MoO_3 mit 2 Mol. K_2CO_3 zusammen und kocht die erkaltete Schmelze wiederholt mit W. aus, wobei sie sich allmählich löst. Die Lsg. zersetzt sich aber bald und erstarrt in kurzer Zeit durch Abscheidung von β). ULLIK.

Sehr feine seidenglänzende verfilzte biegsame Nadeln, SVANBERG u. STRUVE, DELAFONTAINE (*Arch. phys. nat.* [2] **23**, (1865) 9). Luftbeständig. SVANBERG u. STRUVE. Verliert bei 100° H_2O völlig. ULLIK. Schmilzt beim Glühen, erstarrt beim Erkalten kristallinisch und ist dann auch in sd. W. fast unlöslich. Beim Erhitzen in H entsteht erst beim Schmelzen MoO_2 (vgl. dieses). SVANBERG u. STRUVE. Das entwässerte Salz treibt beim Schmelzen mit Alkalikarbonat 16.82 (ber. 16.72) % CO_2 aus. DELAFONTAINE. — Wl. in k. W., weit leichter l. in heißem, SVANBERG u. STRUVE, jedoch weit weniger als das Natriumtrimolybdat, ULLIK; scheidet sich erst nach Wochen einigermaßen vollständig wieder aus. SVANBERG u. STRUVE.

Lufttrocken			SVANBERG u. STRUVE Mittel	ULLIK
K_2O	94.2	16.23	16.87	
$3MoO_3$	432	74.46		
$3H_2O$	54	9.31	9.59	9.51
$K_2O,3MoO_3,3H_2O$	580.2	100.00		

e) $5K_2O,12MoO_3,8H_2O$. — Durch Elektrolyse von 45 g K_2MoO_4 mit $D_{A,qcm}$ = 1.7 bis 2 Amp. Spannung 8 Volt, zuerst höher. Die noch alkal. Anoden-Fl. wird nach 30 Min. von einer geringen Ausscheidung eines wl. Salzes abfiltriert und eingeengt. Sehr gute Ausbeute. — Wl. in k. Wasser. JUNIUS.

		Junius				
K_2O	20.14					
MoO_3	73.72	73.86		73.42	73.45	73.71
H_2O	6.14	6.07	5.99	6.45 6.45	5.92	5.74
$5K_2O,12MoO_3,8H_2O$	100.00					

f) $3K_2O,7MoO_3,4H_2O$. — 1. Versetzt man eine Lsg. von Molybdänsäure in K_2CO_3 tropfenweise mit konz. HNO_3 oder HCl bis zur eben bleibenden Trübung, so kristallisiert f) bei konz. Lsgg. sehr bald, auch wenn sie noch alkal. sind, bei verdünnteren nach einiger Zeit. Das Salz läßt sich nicht waschen, sondern nur durch Pressen reinigen. Svanberg u. Struve. — 2. Man löst Molybdänsäure in (selbst überschüssigem) K_2CO_3, verdampft fast zur Trockne und nimmt den Rückstand in der eben hinreichenden Menge h. W. auf. Beim Erkalten oder nach einigen Tagen Stehens setzt sich f) ab, zwischen Papier zu pressen. Delafontaine (*Arch. phys. nat.* [2] **23**, (1865) 9). Nach Svanberg u. Struve scheint so, wenigstens bei Anwendung nicht sehr überschüssigen Kaliumkarbonats, während des Erkaltens ein wl. Kristallpulver eines wasserärmeren Salzes zu entstehen, das 22.04% K_2O und 3.72 H_2O enthält.

Sechsseitige Prismen mit 4 vorherrschenden Seiten, auf den 2 schmaleren Seiten sind Abstumpfungsflächen aufgesetzt. Schnell auskristallisiert mkr. Rhomboeder, die einander durchkreuzen. Svanberg u. Struve. Bald längere isolierte Prismen, bald Rosetten von kurzen Säulen, von denen nur die Enden sichtbar sind. Delafontaine. Monoklin prismatisch, isomorph mit dem entsprechenden Ammoniumsalz. $a : b : c = 0.621 : 1 : 0.291$. $\beta = 90°25'$! Beobachtete Formen: b{010}, m{110} o{111}, c{22$\bar{1}$}. Die mangelhafte Flächenausbildung gestattet nur angenäherte Messungen. (110) : (010) = *58°10'; (111) : (010) = *75°15'; (22$\bar{1}$) : (010) = 66°52'; (111) : (110) = *60°50'; (111) : (22$\bar{1}$) = 53°20'. Marignac. Groth (*Chem. Kryst.* **2**, (1908) 602). [Bei Groth ist die Formel $(MoO_4)_3K_3H_3.(MoO_4)_3K_2H_4$ angenommen.] — Verliert beim Erhitzen sein H_2O, schmilzt beim Glühen zu einem in der Hitze gelblichen Glase, Delafontaine, erstarrt beim Erkalten kristallinisch und ist dann wl. in W. Nur ganz trocken oder unter seiner Mutterlauge beständig. Zerfällt, auch mit k. W., sehr leicht in h) und d). Svanberg u. Struve. Delafontaine.

Gepreßt			Svanberg u. Struve	Delafontaine
$3K_2O$	282.6	20.74	21.19	21.23
$7MoO_3$	1008	73.98		73.03
$4H_2O$	72	5.28	5.85	5.62
$3K_2O,7MoO_3,4H_2O$	1362.6	100.00		99.88

Nach Svanberg u. Struve $4K_2O,9MoO_3,6H_2O$. Delafontaine machte obige Formel wahrscheinlich.

g) *Kaliumdimolybdat.* — Das von Berzelius als solches beschriebene, aber nicht analysierte Salz scheint, wenigstens teilweise, Kaliumtrimolybdat gewesen zu sein. Durch Zusammenschmelzen von 2 Mol. MoO_3 mit 1 Mol. K_2CO_3 erhielten Svanberg u. Struve eine weiße kristallinische M. Beim Schmelzen von 1 Mol. MoO_3 mit 2 Mol. KNO_3 wird nach Ullik die Hälfte des N_2O_5 ausgetrieben und werden Nadeln gebildet. Sowohl Svanberg u. Struves als Ulliks Salze zerfallen jedoch mit W. unter B. von Kaliumtrimolybdat.

h) K_2MoO_4. *Normales Kaliummolybdat.* — 1. Man trägt feuchtes Kaliumtrimolybdat d,β) in Anteilen in eine Lsg. von KOH in 95%ig. A. und schüttelt in einer verschlossenen Flasche, wobei h) sich als Öl abscheidet, das, mit A. gewaschen, neben CaO und H_2SO_4 kristallisiert wird. Svanberg u. Struve. — 2. Man schmilzt gleiche Mol. MoO_3 und K_2CO_3 zusammen, löst in h. W., trennt nach dem Erkalten die Lsg. von abgeschiedenem (nicht näher untersuchtem) sauren Salze und läßt sie neben H_2SO_4 verdunsten. Ullik. — 3. Man be-

handelt irgendein Ammoniummolybdat mit überschüssigem K_2CO_3, verdampft in der Wärme zum Sirup und läßt erkalten. Enthält K_2CO_3. Svanberg u. Struve.

Vierseitige Prismen mit 2 Abstumpfungsflächen auf den schmaleren Seiten aufgesetzt, Svanberg u. Struve, gewöhnlich mkr. klein. Ullik. Kapillaritätskonstante 198. Traube (*Ber.* **24**, 3074; *J. B.* **1891**, 178). Schmilzt erst bei sehr starker Rotglut, fließt ruhig und erstarrt nach einigem Erkalten (kaum merkbar, Ullik) kristallinisch, bei vollständigem Erkalten zerfällt es zu weißem Pulver. Zerfließt in feuchter Luft, zieht allmählich aus der Luft CO_2 an und bildet andere Salze. Ll. in W., auch geglüht. Svanberg u. Struve. Ullik. Unl. in A., der es aus der konz. Lsg. als Öl abscheidet. Svanberg u. Struve. — S. auch Ohly (*Chem. Ztg.* **22**, (1898) 40). [Ohne nähere Angaben der Zus. Kieser.]

Zwischen Papier gepreßt		Svanberg u. Struve		Ullik
K_2O	94.2	39.55	39.66	40.10
MoO_3	144	60.45		
Wasser			3.74	1.12 bis 1.98
K_2MoO_4	238.2	100.00		

Enthält nach Svanberg u. Struve $^1/_2$ Mol. H_2O, nach Ullik ist dieses mechanisch eingeschlossenes. Delafontaine konnte das Salz nicht erhalten. Das von ihm beschriebene $K_2MoO_4,5H_2O$ ist nach Ullik $K_2O,2Na_2O,3MoO_3,14H_2O$.

Svanberg u. Struve erhielten, besonders bei Darst. (2) von d,β) und bei Darst. von b) und c) mehrere andere Kaliummolybdate, so 1. ll. kleine sechsseitige, unter W. silberglänzende Tafeln; 2. wl. diamantglänzende spitze Rhomboeder, deren h. wss. Lsg. sich größtenteils unter B. von d,β) zersetzt; 3. glänzende vierseitige Prismen, die sich bisweilen beim Erwärmen der salpetersauren Mutterlauge von b) und c) abscheiden. Auch Delafontaine (a. a. O.) erwähnt zwei unter nicht angegebenen Umständen sich bildende Salze.

B. *Kaliumpermolybdate.* a) $K_2O,2MoO_3,MoO_4,3H_2O$. *Kaliumozotrimolybdat.* — Verb. A,d,β) wird in 20%ig. H_2O_2 gelöst; es scheidet sich in ganz geringen Mengen die amorphe Verb. aus; das Filtrat davon wird über P_2O_5 eingeengt und in die konz. Lsg. eine Spur des Ammoniumsalzes (S. 917) eingeimpft. — Hellgelbe sehr kleine stark glänzende monokline Kristalle. Vollkommene Zers. und Entfärbung bei 180°. Verhalten der wss. Lsg. gegen Reagentien auf H_2O_2 wie bei $3(NH_4)_2O,7MoO_4,12H_2O$ (s. S. 917). Muthmann u. Nagel (*Z. anorg. Chem.* **17**, (1898) 73; s. auch *Ber.* **31**, (1898) 1836).

			Muthmann u. Nagel		
K_2O	94	15.77	15.35	16.17	
$3MoO_3$	432	72.48	71.98	72.19	72.13
O	16	2.67	2.58	2.46	
$3H_2O$	54	9.06	8.96	9.29	
$K_2O,2MoO_3,MoO_4,3H_2O$	596	99.98	98.87	100.05	

b) $KMoO_4$. *Normales Kaliumpermolybdat.* α) *Wasserfrei.* — Kaliumtrimolybdat wird umgeschmolzen, bis es zu einer hellen Substanz erstarrt. Die fein gepulverte M. wird mit 20%ig. H_2O_2 versetzt (heftige Rk., Kühlung!). Aus der orangefarbenen Lsg. scheiden sich nach einigen Tagen die Kristalle aus. In der Luftleere bis zur Gew.-Konstanz getrocknet. — Mol.-Gew. gef. 203.79, 220 und 223 (etwa) (ber. 199). Trotzdem kommt dem Salz die doppelte Formel zu, da die Lsgg. verhältnismäßig gut leiten, mithin ein Zerfall des Salzes in Ionen anzunehmen ist. — Gef. 71.80, 72.25% MoO_3 (ber. 72.34). Moeller (*Z. physik. Chem.* **12**, (1893) 561).

β) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Eine Mischung von Kaliumdimolybdat und H_2O_2 wird auf 100° erwärmt und die Lsg. erkalten gelassen. — Monokline

Prismen. Wird beim Erhitzen ohne Volumvergrößerung weiß und gibt dann H_2O und O ab. — Wl. in k. W., löslicher in w. Die Lsg. ist sehr beständig bei gewöhnlicher Temp., zersetzt sich langsam beim Kochen unter allmählichem Abscheiden von Kaliumdimolybdat. Swl. in A. Verhalten des A. wie beim entsprechenden Ammoniumsalz (s. S. 919). PÉCHARD (*Ann. Chim. Phys.* [6] **28**, (1893) 537).

				PÉCHARD	
K_2O	94	20	20.02	19.92	
$2MoO_3$	288	61.28	61.12	61.4	
O	16	3.4	3.5	3.2	3.3
$4H_2O$	72	15.32	15.35	15.46	15.39
$KMoO_4,2H_2O$	470	100.00	99.99	99.98	

MUTHMANN u. NAGEL (*Z. anorg. Chem.* **17**, (1898) 73) erklären die Analysen von PÉCHARD und MOELLER für falsch.

c) *Verbindungen mit* H_2O_2. c[1]) $6K_2O,16MoO_3,4H_2O_2,13H_2O$. — Aus der durch Einw. von überschüssigem H_2O_2 auf $3K_2O,7MoO_3,4H_2O$ erhaltenen Lsg. Beim langsamen Verdunsten an der Luft sehr kleine Kristalle; größere, wenn die Lsg. bei etwa 30° verdunstet. (Bei der Darst. sorgfältiger Ausschluß von Staub, Papierfasern usw.) — Schwach gelbliche monosymmetrische tafelförmige Kristalle; Kombination von {001}, {110}, {010}, {hKl}. (110) : (1$\bar{1}$0) = 55°44′; (110) : (001) = 64°54′. BAERWALD (*Dissert., Berlin* **1885**). S. a. $18MoO_3,14NH_3,3H_2O_2,18H_2O$, S. 913.

		BAERWALD
K_2O	17.42	16.54
MoO_3	71.14	71.76
H_2O_2	4.20	4.24
H_2O	7.23	7.46
$6K_2O,16MoO_3,4H_2O_2,13H_2O$	99.99	100.00

MUTHMANN u. NAGEL erklären die Analyse BAERWALDS für falsch.

c[2]) K_2O_2,MoO_4,H_2O_2. *Saures Kaliumperoxydpermolybdat.* — Man fügt zu einer abgekühlten Lsg. von 1 Mol. $KMoO_4$ (erhalten nach PÉCHARD, siehe S. 977) 3 Mol. wss. KOH und 4 Mol. H_2O_2 (3%ige wss. Lsg.), zur dunkelroten Lsg. auf -10^0 bis -12^0 abgekühlten A. in solcher Menge, daß sich kein K_2O_2 absetzt (etwa 3 Vol.), saugt den flockigen ziegelroten Nd. auf einem mit Eis und NaCl abgekühlten Trichter fast bis zur Trockne ab, wäscht mehrmals mit A. und dann mit Ae. und trocknet auf einer abgekühlten Thonplatte. — Ziegelrot. Verliert trocken bei gewöhnlicher Temp. O und ändert die Farbe. Explodiert beim Zerreiben, ebenso beim Stehen durch Selbsterwärmung. Nicht hygroskopisch. Entwickelt mit W. energisch O unter Aufbrausen. Die wss. Lsg. ist rot und wird durch A. flockig gefällt. MELIKOFF u. PISSARJEWSKY (*Ber.* **31**, (1898) 632, 2448). S. a. die von MELIKOFF u. PISSARJEWSKY (a. a. O., 2448) beantworteten Einwände von MUTHMANN u. NAGEL (*Ber.* **31**, (1898) 1836).

		MELIKOFF u. PISSARJEWSKY
	Berechnet	Gefunden
K_2O	30.92	31.2
MoO_3	47.36	47.15
H_2O_2	33.55	33.7

II. Kalium, Molybdän und Stickstoff. $NKMoO(OK)_2$. *Oder* $NHMoO(OK)_2$ (?). — Aus KNH_2 und MoO_3. — Weiß, etwas bräunlich. Verliert an der Luft schnell die bräunliche Farbe, gibt reichlich NH_3 ab. Sehr hygroskopisch, sll. in Wasser. ROSENHEIM u. JACOBSOHN (*Z. anorg. Chem.* **50**, 303; *C.-B.* **1906** II, 1236).

	Berechnet für		Rosenheim u. Jacobsohn									
	$NKMoO(OK)_2$	$NHMoO(OK)_2$	1		2		3	4		5		
NH_3	5.1	6.33	5.31	5.49	6.46	5.50		5.79	5.60	5.90	5.80	
K	42.63	32.91	35.9	37.05	34.53	35.55	39.27	31.82		31.66		
MoO_3	52.27	60.76	52.11	51.97	53.2		50.23	58.28		57.44		

III. Kalium, Molybdän und Schwefel. A. *Kaliumsulfomolybdate. Übersicht:* a) $K_2S,2MoS_3$, S. 979. — b) K_2MoS_4, S. 979. — c) $3K_2S,2MoS_3$, S. 979. — d) K_2MoS_5, S. 980. — e) $KHMoS_5$, S. 980. — f) $KMoS_5$, S. 980. — g) $KMoS_6$, S. 981. — h) $K_6Mo_4O_7S_9$, S. 981. — i) $K_2MoO_2S_2$, S. 981. — k) $KHMo_2O_4S_3$, S. 982.

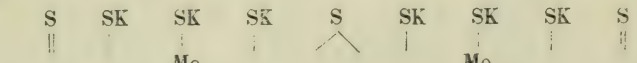
a) $K_2S,2MoS_3$ (?). — Man entzieht der wss. Lsg. von b) durch eine Säure nur einen Teil des K_2S. Am besten ist Essigsäure, die bis zum Röten von Lackmus zugesetzt wird, weil ein Überschuß die Verb. a) nicht wie andere Säuren zersetzt. Bei freiwilligem Verdunsten der klaren, aber dunkler gefärbten Lsg. hinterbleibt, nach vorhergegangenem Gelatinieren, eine schwarzgraue glänzende M.; bei Anwendung von Essigsäure schlägt das gebildete Kaliumacetat aus der konz. Auflösung die Verb. als bräunlichgelbes Pulver nieder, das beim Trocknen grauschwarz und metallglänzend wird, und sich langsam in k. W. mit blaßgelber, schnell in sd. mit dunkelgelber Farbe löst. Fällt aus Aluminiumsalzen unter Freiwerden von H_2S ein Gemenge von MoS_3 und von $Al(OH)_3$. Verhält sich gegen Titansalze ähnlich. Berzelius.

b) K_2MoS_4. — 1. Man erhitzt ein mit C bedecktes Gemenge von K_2CO_3 mit gleichviel S, etwas C und einem großen Überschuß von Molybdänglanz im hessischen Tiegel, zuerst nicht bis zum Glühen, dann 3 Stunden zum heftigen Glühen, solange sich noch SO_2 entwickelt, behandelt die schwarze poröse nicht geschmolzene M. mit W., wobei sie sich erhitzt, dampft das dunkelrote Filtrat bei 40° ab und trocknet die entstandenen Kristalle zwischen Papier. Berzelius. — 2. Bildet sich in geringer Menge bei Digestion von Molybdänglanz mit wss. K_2S_5. Berzelius. — 3. Man sättigt K_2MoO_4 mit H_2S und dampft wie bei (1) ab. Berzelius. — 4. H_2S fällt aus der Lsg. von 5 g K_2MoO_4 in 10 ccm W., die mit 50 ccm KOH, D. 1.44 bis 1.48, übersättigt ist, nach einiger Zeit schöne Kristalle aus. Besonders gute Kristalle wie beim entsprechenden Ammoniumsalz [vgl. S. 925]. Krüss (*Ann.* **225**, (1884) 1).

Rhombisch bipyramidal; a : b : c = 0.7651 : 1 : 0.5721. Kombination von a{100}, b{010}, r{011}, schmal p{110}, g{120}, o{111}. (110) : (100) = 37°25′; (120) : (100) = *56°50′; (011) : (0$\bar{1}$1) = *59°33′; (011) : (110) = 80°23′; (011) : (120) = 65°26′. Rammelsberg (*Handb.* **1881**, I. 608). Groth (*Chem. Kryst.* **2**, (1908) 662). Bei auffallendem Lichte cantharidengrün, bei durchfallendem rubinrot, von muscheligem grün gefärbtem Bruche; das Pulver ist dunkelrot, wird aber durch Drücken grün und glänzend. Berzelius. Schöne rote Kristalle mit grünem Flächenschimmer; isomorph mit $(NH_4)_2MoS_4$. Haushofer bei Krüss. Wird beim Erhitzen unter Luftabschluß grau; bei Weißglut bleibt etwa $^1/_3$ unzersetzt; der Rest wird zu einem Gemenge von MoS_2 und K_2S. Berzelius. Wird durch H allmählich und kontinuierlich bis zu einem Gemenge von Mo und Kaliumsulfid reduziert. Krüss u. Solereder (*Ber.* **19**, (1886) 2729). L. in W. mit schön gelbroter Farbe. A. fällt die Lsg. fast vollständig, anfangs ein zinnoberrotes Pulver, dann in der Ruhe zinnoberrote Schuppen, die beim Trocknen metallgrün werden. Die überstehende alkoh. Fl. liefert beim Abdampfen dieselben Kristalle. — Gibt mit HCl 49.2 bis 49.5 % KCl (ber. 49.37). Berzelius. S. auch bei c).

c) $3K_2S,2MoS_3$. — Aus einer Lsg. von 5 g Kaliummolybdat in 10 ccm W., die mit 60 ccm KOH, D. 1.53 bis 1.56, versetzt ist, fällt beim Einleiten von H_2S nach einiger Zeit plötzlich ein rötlich orangegelbes, fein kristallisiertes Salz aus, während unter Aufwallen der Fl. mehr H_2S entweicht, als in dem Augenblick eingeleitet wird. Trocknen wie bei den Disulfomolybdaten. Wird die Ausfällung unterbrochen, sobald sie schwächer zu werden beginnt, der Nd. abfiltriert und das Filtrat mit $^1/_{10}$ seines Volumens W. verd., so fallen schöne Kristalle von K_2MoS_4 aus. Krüss. — Mkr. rektangu-

läre Tafeln, nach dem Verhalten im polarisierten Licht wahrscheinlich rhombisch. HAUSHOFER. Zers. sich nach einiger Zeit unter B. von K_2MoS_4. Unl. in A. und Ae., ziemlich ll. in W., weshalb die Ausbeute durch das Waschen mit k. W. sehr vermindert wird. Die Lsg. hat rötlich orangegelbe Farbe und zers. sich bei längerem Stehen an der Luft unter Verlust von H_2S und Absetzung eines dunkelbraunen Pulvers. Die Lsg. wird gefällt durch Baryumsalze hellcitronengelb (Pulver wl. in W.), durch Manganosalz braungelb (unl. in k. W.), durch Cadmiumsalze dunkelolivengrün, durch Uranylsalze dunkelbraun. Konstitution:



KRÜSS.

b)		KRÜSS (Mittel)	c) Getrocknet		KRÜSS (Mittel)
K	25.88	26.14	K		33.17
Mo	31.77	31.68	Mo		26.83
S	42.35	42.30	S		40.26
K_2MoS_4	100.00	100.12	$K_6Mo_2S_9$		100.26

d) K_2MoS_5. *Normales Kaliumpersulfomolybdat.* — 1. Man verfährt wie bei MoS_4 (S. 921) und reinigt die Kristalle entweder durch Schlämmen von MoS_2, oder man löst sie in W., filtriert und dampft ab. — 2. Man erwärmt die verd. wss. Lsg. von A, a) auf 60° bis 80°. Unter Mitwirkung der Luft fällt A,d) nieder. — 3. Man übergießt noch feuchtes MoS_4 mit wss. KSH; das zuerst sich Lösende setzt sich bald wieder unter Entfärbung der Fl. ab, und die M. fällt zu einem rotgelben Pulver zusammen. Nur wenn MoS_3 beigemengt gewesen war, bleibt dieses mit rotgelber Farbe gelöst; hierdurch können beide Schwefelungsstufen getrennt werden. — Nach (1) sehr kleine rechtwinklige rubinrote durchsichtige Schuppen, auf den langen Flächen quer gestreift; nach (2) pulvriger Nd., der sich auf dem Filter zu einer rotgelben, aus kleinen seidenglänzenden Kriställchen bestehenden M. vereinigt; durch Abdampfen der wss. Lsg. wird ein durchsichtiges rotes Extrakt erhalten. — Die Kristalle entwickeln bei gelindem Glühen unter einigem Zerknistern W., sehr wenig S und H_2S, und werden zu einem grauen glänzenden Gemenge von schuppig kristallisiertem MoS_2 und K_2S_3. Swl. in k. W. mit blaßgelber Farbe, unl. in k. wss. Lsg. von KOH; sd. W. löst mit roter Farbe. Die Lsg. setzt beim Erkalten nichts ab; HCl scheidet daraus MoS_4 ab. — Gibt mit einem Aluminiumsalz eine rote Fl., deren Filtrat farblos ist. BERZELIUS.

e) $KHMoS_5$. *Primäres Kaliumpersulfomolybdat.* — BERZELIUS, der keine Analyse davon ausführte, hielt diese Verb. für K_2MoS_5. — Bildet die blutroten Kristalle, die sich bei der Darst. von MoS_4 beim Eindampfen der mit H_2S im Überschuß behandelten Lsg. von $K_2Mo_2O_7$ abscheiden (s. S. 921). Über die Schwierigkeiten der Isolierungen bzw. Analyse s. Original. — Blutrote Prismen von rhombischem Habitus, meist stabförmig aneinander gelagert. Wird sehr bald zersetzt, wenn es noch feucht an der Luft liegt. Die Lsgg. werden durch fast alle Metallsalze, auch durch Kaliumsalze, unter Abscheidung jenes voluminösen roten Nd., wie er zur Darst. des MoS_4 aus Lsgg. von Persulfomolybdat durch HCl gefällt wurde (s. S. 921), zersetzt. KRÜSS.

f) $KMoS_5$. *Kaliumpentasulfomolybdat.* — Man erwärmt NH_4MoS_6 (s. S. 925) in H mit der dreifachen Menge einer Lsg. von KSH (120 g in 1 l) mehrere Stunden auf 40°, versetzt mit dem dreifachen Vol. W., wäscht mit k. W.,

A., Ae., CS_2, dann wieder mit Ae. und trocknet bei 80°. — Rote kleine Prismen. Die rotgelbe Lsg. in w. W. gibt mit verd. HCl einen roten durchscheinenden Nd. K. A. Hofmann (*Z. anorg. Chem.* **12**, (1896) 55).

		Krüss (Mittel)	f)	Berechnet	Hofmann Gefunden
e)			Mo	32.54	32.65
K	13.21	13.16	S	54.23	54.21
H	0.33				
Mo	32.42	32.52			
S	54.04	53.99			
$KHMoS_5$	100.00				

g) $KMoS_6$. — Aus NH_4MoS_6,H_2O (s. S. 925) durch 24stündiges Digerieren mit überschüssigem 10%ig. wss. KOH bei gewöhnlicher Temp. — Dünne, lebhaft dunkelbraun glänzende Plättchen von sechsseitigem Umriß. L. in W., etwas leichter als das Ammoniumsalz, mit gelbbrauner Farbe. — Gef. 58.2% S (ber. 58.7.) K. A. Hofmann.

h) $K_8Mo_4O_7S_9$. — Das bei der Darst. von f) entstandene rote schwere Öl wird vollständig vom A. befreit, und dann durch die Fl. ein langsamer Luftstrom durchgeleitet; es scheiden sich in wenigen Minuten beträchtliche Mengen gelber Prismen ab, die von der rotgelben Fl. abfiltriert, mit A., Ae., CS_2 gewaschen und bei 100° getrocknet werden. — Gelbe kurze meist schlecht ausgebildete Prismen von monoklinem Habitus. Die goldgelbe wss. Lsg. färbt sich nach Zusatz von Essigsäure rotgelb; erhitzt man hierauf zum Sieden, so fällt etwas MoS_3 aus, während nach längerem Stehen S völlig als MoS_3 abgesetzt wird. Verhält sich gegen konz. H_2SO_4 wie f), gibt hingegen mit Baryumsalzen sofort einen gelben körnigen Nd., während ein Monosulfomolybdat einen solchen erst nach etwa 12 Stunden und ein Disulfomolybdat nach einigen Minuten absetzt. Mit Kupfer- uud Bleisalzen entsteht ein rotbrauner Nd.; (vgl. dagegen f)). Krüss.

		Krüss (Mittel)
K	28.52	28.59
Mo	35.01	35.13
O	10.21	
S	26.26	26.05
$K_8Mo_4O_7S_9$	100.00	

i) $K_2MoO_2S_2$. *Kaliumdisulfomolybdat.* — 5 g reines MoO_3 werden mit 1.6 g K_2CO_3 geschmolzen, das erkaltete $K_2O,3MoO_3$ fein gepulvert allmählich unter Schütteln in frisch bereitetes KSH eingetragen; zur vollständigen Lsg. wird event. auf 30° bis 40° erwärmt. Die erkaltete Lsg. wird mit etwa 250 ccm abs. A. versetzt. Die über einem schweren roten Öl stehende gelbe Fl. setzt goldgelbe Nadeln ab. Diese werden mit A., Ae., CS_2, Ae. und A. gewaschen, in einem über $CaCl_2$ und H_2SO_4 getrockneten Luftstrom von 100° getrocknet und über P_2O_5 aufbewahrt. — Goldgelb. Aus alkoh. Lsg. stängelige sternförmige Aggregate, aus wss. Lsg. mkr. Kristalle von prismatischem Bau und monoklinem Habitus. Die goldgelbe Lsg. wird durch Essigsäure rotgelb. Nach etwa 12stündigem Stehen der [mit Essigsäure versetzten? Kieser] Lsg. fällt allmählich sämtlicher S als MoS_3 nieder, durch HCl sofort. Bringt man zu den Kristallen k. konz. H_2SO_4, so färben sie sich zuerst dunkel und lösen sich dann bei allmählichem Erwärmen zu einer braungelben Fl., die sich nach und nach grün färbt. Mit Salzen von Elementen der Ammoniumsulfid- oder H_2S-Gruppe entstehen schwere Ndd. von wechselnder Farbe (durch Bleisalze gelbrote). Krüss.

		Krüss	
K	28.94	28.46	29.09
Mo	35.53	34.95	35.56
O	11.84		
S	23.69	22.91	23.51
$K_2MoO_2S_2$	100.00		

k) $KHMo_2O_4S_3$. *Primäres Kaliumpyrodisulfomolybdat.* — 1. Eine konz. bis fast zum Sieden erhitzte Lsg. von K_2MoO_4 wird mit KSH und vor dem Erkalten mit NH_4Cl versetzt. — 2. Durch Einw. von verd. KOH auf die entsprechende Ammoniumverbindung. (S. 926.) — Citronengelb. Sll. in Wasser. Krüss.

B. *Kaliummolybdososulfat.* — MoO_2 löst sich bei abgehaltener Luft langsam in schmelzendem Kaliumpyrosulfat. Die Verb. löst sich leicht mit gelber Farbe in Wasser. Berzelius.

C. *Kaliummolybdänsulfite.* a) $4K_2O,10MoO_3,3SO_2,10H_2O$. — In eine w. Lsg. eines Gemisches von Molybdänsäure und K_2CO_3, entsprechend der Zus. des Dimolybdats, wird SO_2 eingeleitet. Die Lsg. bläut sich leicht. — Bernsteinfarbene prismatische Kristalle. Verliert beim Erhitzen W. und SO_2 und hinterläßt ein Kaliummolybdat, aus dem erst durch Schmelzen SO_2 vollständig ausgetrieben werden kann. Péchard (*Compt. rend.* **116**, (1893) 1441).

				Péchard	
$4K_2O$	376	17.2	17	17.5	17.3
$10MoO_3$	1440	65.9	66	66.3	65.8
$3SO_2$	192	8.7	9	8.9	8.8
$10H_2O$	180	8.2	8.1		
$4K_2O,10MoO_3,3SO_2,10H_2O$	2188	100.0	100.1		

b) $2K_2O,5MoO_3,2SO_2,H_2O$. — Eine Suspension von $5K_2O,12MoO_3,7H_2O$ in k. W. wird mit SO_2 bis zur Sättigung behandelt. Freiwilliges Verdunsten im Exsikkator; nur die beiden ersten Anschüsse brauchbar. Umkristallisieren unmöglich. — Gibt trocken allmählich SO_2 ab und verwittert alsbald. Zersetzt sich in der Mutterlauge nach einiger Zeit. Rosenheim (*Z. anorg. Chem.* **7**, (1894) 176; **15**, (1897) 180). — S. a. Verb. a).

	Berechnet	Rosenheim Gefunden (Mittel)
K_2O	13.53	13.36
MoO_3	67.64	68.01
SO_2	12.04	11.98

Zuerst von Rosenheim als $4K_2O,9MoO_3,4SO_2,5H_2O$ betrachtet.

D. *Kaliummolybdänsulfate.* a) $K_2O,2MoO_3,SO_3$. α) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Aus einer Lsg. von 2 Mol. MoO_3,SO_3 in einer konz. Lsg. von 1 Mol. K_2SO_4. – Seidenglänzende farblose, an der Luft sich blau färbende, zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nadeln. W. zersetzt unter Abscheidung von Molybdänsäure. Weinland u. Kühl (*Z. anorg. Chem.* **54**, (1907) 259).

β) *Mit 6 Mol. H_2O.* — Aus einer Lsg. von 1 Mol. MoO_3,SO_3 in einer konz. Lsg. von 1 Mol. K_2SO_4. — Wie α). Weinland u. Kühl.

	a, α) Berechnet	Weinland u. Kühl Gefunden		a, β) Berechnet	Weinland u. Kühl Gefunden	
K_2O	18.92	18.91	18.55	16.54	16.36	16.34
MoO_3	57.8	57.89	57.65	50.05	49.75	50.61
SO_3	16.06	15.97	16.10	14.03	14.20	13.81

b) $K_2O.2MoO_3.3SO_3.6H_2O$. — Darst. analog der von $(NH_4)_2O.2MoO_3.3SO_3.10H_2O$ (S. 928). Weinland u. Kühl

	Berechnet	Weinland u. Kühl Gefunden (Mittel)
K_2O	12.91	12.76
MoO_3	39.44	39.54
SO_3	32.86	32.77

E. *Kaliumsulfomolybdat mit Kaliumnitrat.* — Löst man K_2MoS_4 und KNO_3 zu gleichen Teilen in W. und läßt freiwillig verdunsten, so erhält man grüne metallglänzende Kristalle, die dem K_2MoS_4 sehr ähnlich sind, aber beim Erhitzen wie Schießpulver verpuffen. Berzelius.

F. *Ammoniumkaliummolybdänsulfit.* $4(NH_4K)O.10MoO_3.3SO_2.9H_2O$. — Entsteht durch Versetzen einer mit SO_2 gesättigten Lsg. von $(NH_4)_2MoO_4$ mit KBr beim Erkalten. — Lange gelbe Nadeln. Wl. in W. Beim Erwärmen zersetzt sich die Lsg. unter Entw. von SO_2 und Abscheidung weißer Flocken eines Kaliummolybdats. Péchard.

IV. Kalium, Molybdän und Selen. *Kaliummolybdänselenite.* A. $4K_2O.10MoO_3.3SeO_2.5H_2O$. — Ein Gemisch von Molybdänsäure und K_2CO_3, entsprechend der B. eines gewöhnlichen Molybdats, wird mit SeO_2 versetzt und erkalten gelassen. — Farblose hexagonale Tafeln. Bei 440° zers. unter Abgabe von W. und SeO_2, das vollständig erst beim Schmelzen des zurückbleibenden Kaliummolybdats ausgetrieben wird. In W. löslicher als die entsprechende Ammoniumverbindung. Wl. in Alkohol. Péchard (*Compt. rend.* **117**, (1893) 104).

			Péchard		
$4K_2O$	376	16.79	16.5	16.7	16.9
$10MoO_3$	1440	64.31	64.5	64.2	64.4
$3SeO_2$	333	14.88	15	14.9	
$5H_2O$	90	4.02	4	4.1	
$4K_2O.10MoO_3.3SeO_2.5H_2O$	2239	100.00	100.00	99.9	

B. $5K_2O.17MoO_3.6SeO_2$. *Kaliumselenosomolybdat.* — Aus $2K_2O.24MoO_3$, $P_2O_5.4H_2O$ und K_2SeO_3. — Große körnige farblose Kristalle, ll. in h. Wasser. Gibbs (*Am. Chem. J.* **17**, 167; *J. B.* **1895**, 714).

			Gibbs
$5K_2O$	472	13.23	13.35
$17MoO_3$	2448	68.81	
$6SeO_2$	648	18.16	18.20
$5K_2O.17MoO_3.6SeO_2$	3568	100.00	

C. $4(NH_4K)O.10MoO_3.3SeO_2.5H_2O$. — 1. Aus Salz B) und $4(NH_4)_2O$, $10MoO_3.3SeO_2.4H_2O$ (s. S. 929). — 2. Die warmen Lsgg. von $4(NH_4)_2O$, $10MoO_3.3SeO_2.4H_2O$ und von KCl werden gemischt und erkalten gelassen. Péchard.

V. Kalium, Molybdän und Halogene. A. *Kaliummolybdänfluoride.* a) *KFl mit $MoFl_3$.* α) *Von unbekannter Zusammensetzung.* — Aus einer Lsg. von Mo_2O_3 in HFl fällt KFl blaßrosenrote Flocken. Diese lösen sich in HCl-haltigem W. und scheiden sich bei Abdampfen oder Erkalten wieder als dunkelrosenrotes, beim Trocknen bleicher werdendes Pulver ab. Berzelius.

β) $KMoFl_4.H_2O$. — Die durch Elektroreduktion einer Lsg. von $MoO_3.2H_2O$ in HCl (Chilesottis Verf. etwas modifiziert, s. S. 937) erhaltene Lsg. von $MoCl_3$ wird mit KFl versetzt. Der Nd. wird abgesaugt und mit wenig k. W. ausgewaschen. Hellvioletter feinkristallinischer Nd. Fast unl. in W., erleidet aber bei längerem Stehen oder schnell beim Erhitzen Hydrolyse, indem sich ein

schwarzer Nd., wahrscheinlich Mo_2O_3, bildet; die über dem Nd. stehende wss. Lsg. ist schwach bräunlich gefärbt. Rosenheim u. Braun (*Z. anorg. Chem.* **46**, (1905) 311).

	Berechnet	Rosenheim u. Braun Gefunden	
K	17.0	17.5	17.7
Mo	41.9	42.6	43.0

b) *KFl mit $MoFl_4$.* — Wss. KFl fällt aus der Lsg. von MoO_2 in HFl ein rotbraunes, in W. wl. Pulver. Berzelius.

B. *Kaliummolybdänoxyfluoride.* a) *Kaliumfluoroxyhypomolybdate.* α) $5KFl, 3MoOFl_3, H_2O$. *Hexagonales.* — Man löst Verb. b) in HFl, verdampft und läßt kristallisieren. — Himmelblaue sehr dünne nadelförmige glasglänzende Kristalle. L. in W. unter Zers. Hat reduzierende Eigenschaften. Mauro (*Gazz. chim. ital.* **19**, 179; *C.-B.* **1889** I, 835).

			Mauro (Mittel)
5K	195	23.93	24.01
3Mo	288	35.33	34.59
3O	48	5.89	
14Fl	266	32.64	32.74
H_2O	18	2.21	2.39
$5KFl,3MoOFl_3,H_2O$	815	100.00	

β) $2KFl,MoOFl_3,H_2O$. *Normales Kaliumfluoroxyhypomolybdat.* — 1. Durch Eingießen von $MoCl_5$ (nach Liechti u. Kempe (*Ann.* **170**, 344)) in eine Lsg. von KFl. — 2. Durch Lösen von MoO_2,xH_2O in h. HFl, Zusatz von KFl und Erkaltenlassen. — 3. Die Verb. b,β^2) wird bei der Elektrolyse in einer Lsg. von ziemlich verd. HFl himmelblau und setzt schließlich himmelblaue dünne glasglänzende Blätter mit rechteckigem, sechseckigem oder achteckigem Rand ab. — Monoklin prismatisch; $a : b : c = 0.9997 : 1 : 1.0320$; $\beta = 99°4'$. Tafeln nach c{001} mit a{100}, b{010}, m{110}, k{10$\bar{1}$}, d{021}, o{111}, v{11$\bar{1}$}, p{11$\bar{2}$}. (001) : (110) = *83°34'; (110) : (1$\bar{1}$0) = *89°16'; (021) : (001) = *63°52'; (100) : (001) = 80°56'; (10$\bar{1}$) : (001) = 129°24'; (111) : (001) = 51°7'; (11$\bar{1}$) : (001) = 120°9'; (11$\bar{2}$) : (001) = 141°53'. Undeutlich spaltbar nach b. Scacchi (*Atti dei Linc.* [4] **4**, (1887) 499). Vgl. a. Groth (*Chem. Kryst.* **1**, (1906) 577). Ändert sich nur sehr wenig an der Luft, wird durch Verlust des H_2O grün, liefert beim Glühen K_2MoO_4. Nur HFl enthaltendes W. löst unzersetzt, reines oder HCl-haltiges W. zers. Reduziert die Salze des Ag, Cu, Goldes. Mauro.

			Mauro (Mittel)
2K	78.2	25.79	25.60
Mo	96	31.66	31.43
O	16	5.28	
5Fl	95	31.33	31.19
H_2O	18	5.94	5.29
$2KFl,MoOFl_3,H_2O$	303.2	100.00	

b) *Kaliumfluoroxymolybdate.* α) KFl,MoO_2Fl_2,H_2O. (*Saures Salz* von Delafontaine.) — Marchetti konnte α) nicht erhalten. — Man löst β) oder besser ein saures Kaliummolybdat in überschüssiger HFl, dampft ab und läßt erkalten. — Durchsichtige, etwas seidenglänzende Prismen, in Kristallform und Ausbildung dem sauren Ammonium- und Kaliumfluoroxywolframat sehr ähnlich. — Verhält sich beim Erhitzen wie β), nur hinterbleibt bei allmählichem Erhitzen an der Luft Kaliumdimolybdat, das sich mit W. zers.; bei plötzlichem Erhitzen entweicht Molybdänfluorid. — Verwittert teilweise nach sehr langer Zeit unter Abgabe von wenig HFl. Verliert neben CaO

schwierig das Wasser. Delafontaine (*Arch. phys. nat.* [2] **30**, 241; *J. B.* **1867**, 535).

			Delafontaine	
K_2O	94.2	19.45	20.08	19.99
2Mo	192	39.65	39.08	39.12
6Fl	114	23.54		
3O	48	9.92		
$2H_2O$	36	7.44		
$KFl.MoO_2Fl_2,H_2O$	484.2	100.00		

β) $2KFl.MoO_2Fl_2$. *Normales.* β¹) *Wasserfrei.* — Siehe unter β²).

			Marchetti	
2K	78	27.67	27.15	27.50
Mo	96	34.00	33.40	35.31
2O	32	11.35		
4Fl	76	26.94		27.27
$2KFl.MoO_2Fl_2$	282	100.00		
K_2MoO_4		84.38	82.84	83.65

Gef. 79.60% K_2MoO_4; ber. 79.33%. Aloisi.

β²) *Mit 1 Mol. H_2O.* (*Neutrales Salz* von Delafontaine.) — 1. Man mischt in der Wärme die Lsg. von MoO_3 in HFl mit KFl. Berzelius. — 2. Man setzt zu einer Lsg. von MoO_3 in HFl die ber. Menge KOH (die Fl. muß sauer bleiben), dampft auf dem Wasserbad zur Trockne, nimmt den Rückstand h. mit W. auf, filtriert und läßt erkalten. Marchetti (*Z. anorg. Chem.* **10**, (1895) 66). — 3. Man schmilzt, um die Verb. frei von blauem Oxyd zu erhalten, das sich gern beimischt, Kaliummolybdat mit etwas KNO_3, löst in sd. W. und übersättigt mit HFl. Berzelius. — 4. Man löst K_2MoO_4 in HFl, von der ein kleiner Überschuß die Kristallisation erleichtert. Delafontaine. — 5. Aus $KHFl_2$ (48 Mol.) und $24MoO_3,P_2O_5,61H_2O$ (1 Mol.) (durch Behandeln des gelben Ammoniumphosphormolybdats mit Königswasser und Umkristallisieren aus W. erhalten). Aloisi (*Gazz. chim. ital.* **24** I, 523; *Atti dei Linc.* [5] **3**, 494; *J. B.* **1894**, 652).

Große Blätter. Marchetti. Farblose glänzende, der Borsäure ähnliche Schuppen, der entsprechenden Wolframverbindung sehr ähnlich, nur kleiner, Berzelius, auch dem gewöhnlichen Kalium-, Titan- und Kaliumfluoroxyniobat zum Verwechseln ähnlich. Delafontaine. Monoklin prismatisch; $a : b : c = 1.0006 : 1 : 0.9994$; $\beta = 103°29'$. Gewöhnlichste Kombination: Tafeln von c{001} mit y{332}, q{011}, r{101}, ς{10$\bar{1}$}. (001) : (101) = *38°14'; (00$\bar{1}$) : (10$\bar{1}$) = *51°42'; (001) : (011) = *44°11'; (001) : (332) = 56°47'; (332) : (33$\bar{2}$) = 72°34'; (332) : (011) = 36°22'. Scacchi (a. a. O., 478). Vgl. a. Groth (a. a. O., 592). Von Marignac als triklin beschrieben. Luftbeständig, verliert über 50° bis 60° (unter 100°, Delafontaine) 6% W., färbt sich dabei graugelb (grau, Delafontaine) und schmilzt ohne weitere Zers. zur gelbbraunen (tief gelben, Delafontaine) M., Berzelius, die, längere Zeit an der Luft erhitzt, durch Vermittlung der Feuchtigkeit Fl völlig als HFl verliert und in K_2MoO_4 übergeht, das dann beim Erkalten wie gewöhnlich (s. S. 977) zerfällt. Delafontaine. — Verliert beim Erhitzen auf 100° leicht sein Kristallwasser (5.78%, ber. 6%). Kristallisiert man dann aus h. HFl um, so erhält man statt der ursprünglichen Kristalle spitze seidenglänzende, an der Basis verwachsene Prismen, die, auf 100° erhitzt, kaum 0.5% an Gew. verlieren. Marchetti. — Konz. H_2SO_4 entwickelt beim Erhitzen HFl und hinterläßt eine zuerst schön blaue durchscheinende, dann farblose M. — Löst sich (reichlich, Delafontaine) in sd. W. und schießt beim Erkalten wieder an. Berzelius.

			Berzelius	Delafontaine
2K	78.2	26.05	26.27	26.17
Mo	96	31.97	30.53	30.34
4Fl	76	25.31		
2O	32	10.65		
H_2O	18	6.00	6.00	5.90
$2KFl.MoO_2Fl_2.H_2O$	300.2	100.00		

c) *Kaliumfluoroxypermolybdate.* α) $2KFl.MoO_3Fl_2.H_2O$. — $2KFl.MoO_2Fl_2.H_2O$ wird in der Wärme in etwa 4%igem Wasserstoffperoxyd gelöst; aus der gelben Fl. scheiden sich beim Abkühlen Platten aus. In verdünnterem H_2O_2 in der Wärme gelöst, nach Auskristallisieren mit W. gewaschen und zwischen Papier getrocknet. — Gelb, sehr durchsichtig. Piccini (*Z. anorg. Chem.* **1**, (1892) 51; **2**, (1892) 21). Monoklin prismatisch. a : b : c = 0.9958 : 1 : 0.9780; β = 102° 13′. Beobachtete Formen c{001}, p{10$\bar{1}$}, r{101}, g{011}, u{032}. (001) : (011) = *43° 42½′; (001) : (10$\bar{1}$) = *50° 28′; (001) : (101) = *38° 27′; (10$\bar{1}$) : (011) = 62° 36′; (101) : (011) = 55° 31′; (10$\bar{1}$) : (032) = 68° 25′; (101) : (032) = 62° 36′. Unvollkommen spaltbar nach b{010}. Wohl isomorph mit dem entsprechenden Wolframsalz. Bucca; (Aufstellung v. Gossner). Groth (*Chem. Kryst.* **1**, (1906) 598). Die kristallographische Ähnlichkeit mit dem Salz $2KFl.MoO_2Fl_2.H_2O$ ist, da im allgemeinen —O— von —O—O— nicht isomorph vertreten wird, beachtenswert. Beständig gegen W. und konz. HFl. In letzterer leichter l. als in W. mit intensiv gelber Farbe; aus dieser Lsg. setzen sich gelbe durchsichtige stark glänzende Kristallblättchen von derselben Zus. wie die ursprüngliche Verb. ab. Piccini. Über das elektrolytische Potential s. Mazzucchelli u. Barbero (*Atti dei Linc.* [5] **15** II, 35, 109; *C.-B.* **1906** II, 745, 1101).

		Piccini
$2KFl.MoO_2Fl_2$	89.23	89.19
O	5.07	5.10
H_2O	5.70	5.72
$2KFl.MoO_3Fl_2.H_2O$	100.00	100.01

β) $2KFl.MoO_5.H_2O$. — Bei der Einw. von 4 Mol. H_2O_2 auf 1 Mol. 2KFl, $MoO_3Fl_2.H_2O$. — Mkr. rhombische Kristalle. H_2O_2 verdrängt bei weiterer Einw. allmählich Fl völlig. Kasanetzky (*J. russ. phys. Ges.* **34**, 383; *J. B.* **1902**, 628).

C. *Kaliummolybdänchloride.* a) *Mit Molybdändichlorid.* $2KCl.Mo_3Cl_6.2H_2O$. — Man löst Mo_3Cl_6 in KOH, übersättigt mit HCl und dampft ein. — Schöne strohgelbe Kristalle, aus deren salpetersaurer Lsg. Silbersalz nur die Hälfte des Cl abscheidet. Reines W. zersetzt, indem nur Kaliumchlorid in Lsg. geht, während unl. $Mo_3Cl_6.3H_2O$ (s. S. 936) zurückbleibt. Aus HCl umkristallisierbar. Blomstrand (*J. prakt. Chem.* **77**, (1859) 108).

b) *Mit Molybdäntrichlorid.* α) *Von unbekannter Zusammensetzung.* — Man dampft die schwarze Fl. ab, die durch die Einw. des Kaliumamalgams auf die Lsg. von MoO_3 in HCl entsteht (s. S. 889, Darst. (1) von Mo_2O_3). — Schwarzes auswitterndes Salz, bei dessen Wiederauflösen in W. ein schwarzes Pulver, wahrscheinlich ein basisches Salz, zurückbleibt. Berzelius.

β) $3KCl,MoCl_3$. β¹) *Wasserfrei.* — Zu 35 ccm einer 30%igen Lsg. von $MoCl_3$ werden 100 ccm einer 9%igen Lsg. von KCl gefügt; nach Konzentrieren auf dem Wasserbad Sättigen mit trocknem HCl. — Rote Kriställchen; sll. in W., fast unl. in A. und Äther. Chilesotti (*Atti dei Linc.* [5] **12** II, 22, 67; *C.-B.* **1903** II, 652).

β²) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Eine Lsg. von Molybdänsäure in überschüssiger HCl wird allmählich mit Kaliumamalgam versetzt, bis die Fl. eine schwarzpurpurne Farbe angenommen hat; Konzentrieren, Sättigen mit HCl-Gas, Auswaschen der sich zuletzt ausscheidenden Kristalle mit rauchender HCl und Trocknen mit Filtrierpapier. — Granatrote Prismen. Trocken recht

beständig. Ziemlich ll. in k. W. Zersetzt sich in wss. Lsg., besonders bei Siedhitze, nicht bei Ggw. von HCl. Henderson (*Proc. Chem. Soc.* **19**, (1903) 245; *C.-B.* **1904** I. 156). Vgl. a. Verb. a).

	β[1])	Chilesotti		β[2]) Berechnet	Henderson Gefunden
K	27.55		27.47		
Mo	22.53	22.81	22.66	Mo 20.92	21.39
Cl	49.93	49.46		Cl 45.80	45.46
				H_2O 7.80	7.47
K_2MoCl_6	100.01				

D. *Kaliummolybdänoxychloride.* a) $2KCl.MoOCl_3.2H_2O$. *Bzw. Kaliummolybdänylchlorid.* — 1. Man reduziert die Lsg. von MoO_3 in rauchender HCl mit der berechneten Menge HJ, treibt das freie Jod ab, sättigt die stark konz. Lsg. mit HCl, setzt etwa die Hälfte der berechneten Menge von wss. KCl zu, konzentriert im HCl-Strom und läßt erkalten. Nordenskjöld (*Ber.* **34**, (1901) 1572). — 2. KCl wird einer konz. Lsg. von $Mo(OH)_3$ in HCl zugesetzt und die Fl. mit HCl-Gas gesättigt. Henderson. — 3. Bei Einw. von Kaliumamalgam auf eine Lsg. von MoO_3 in HCl, wenn das K in geringerer Menge zugesetzt wird, als für die B. von $3KCl.MoCl_3.2H_2O$ (s. oben) erforderlich ist. Henderson. — Rhombische dunkelgrüne luftbeständige Prismen: Nordenskjöld. Wird durch Kaliumamalgam in salzsaurer Lsg. in das rote Salz $3KCl.MoCl_3.2H_2O$ übergeführt. Henderson.

b) $KCl,3MoO_2Cl_2$. *Bzw. saures chloriertes Kaliumtrimolybdat.* $Mo_3O_{11}Cl_{14}K_2O,6H_2O$. — Aus der Mutterlauge von c) [siehe dort (2)]. — Flache, gut begrenzte, zu warzenförmigen Aggregaten vereinigte Prismen. Weinland u. Knöll (*Z. anorg. Chem.* **44**, (1905) 81).

a)	Berechnet	Nordenskjöld Gefunden	b)	Berechnet	Weinland u. Knöll Gefunden		
K	19.33	19.81	K	5.4	5.0	5.3	6.1
Mo	23.79	23.94	Mo	39.7	40.1	40.2	39.8
Ox.O	1.88	2.08	Cl	34.24	33.0	33.0	33.2
Cl	43.99	44.48					
H_2O	8.92	9.17					

c) KCl,MoO_2Cl_2. *Bzw. Monokaliumtrichlormolybdat.* $MoOCl_3(OK).H_2O$. — 1. Aus der Mutterlauge von d). — 2. Man geht von einer Lsg. aus, die die Komponenten für d), aber im Verhältnis von 3 : 1 enthält. Es kristallisiert zuerst c), dann b) aus. — Sechsseitige längliche gut begrenzte Tafeln. Weinland u. Knöll.

d) $2KCl.MoO_2Cl_2$. *Bzw. Dikaliumtetrachlormolybdat.* $MoCl_4(OK)_2.2H_2O$. — Das Gemisch der Lsg. von $MoO_3.2HCl$ in konz. HCl und konz. wss. KCl im molekularen Verhältnis $MoO_3 : KCl = 1 : 1$ wird über H_2SO_4 gestellt. KCl, das sich zunächst ausscheidet, wird abgesaugt. Dann kristallisiert d) aus. S. auch bei c). Grünlichgelbe länglich sechseckige Tafeln. Weinland u. Knöll.

	c) Berechnet	Weinland u. Knöll Gefunden		d) Berechnet	Weinland u. Knöll Gefunden	
K	13.43	12.1	K	20.38	21.5	21.9
Mo	32.93	31.9	Mo	24.99	25.6	
Cl	36.49	36.0	Cl	36.92	36.1	36.4

E. *Kaliummolybdänoxybromide.* a) $KBr,MoOBr_3.2H_2O$. *Bzw. Monokaliumtetrabrommolybdänit.* $MoBr_4(OK).2H_2O$. — Aus Lsgg., die die Komponenten im Verhältnis $Mo : K = 4 : 1$ enthalten. Vgl. bei b) und bei tetramolybdäniger Säure. — Olivengrüne mehrseitige Säulen. Weinland u. Knöll.

b) $2KBr,MoOBr_3$. *Bzw. Dikaliumpentabrommolybdänit.* $MoBr_3(Br_2K)(OK)$. — Aus Lsgg., die die Komponenten im Verhältnis Mo : K = 2 : 1 enthalten. — Im auffallenden Licht schwarze, im durchfallenden Licht dunkelrote, große vielflächige Kristalle (hexagonale Säulen mit Rhomboeder?). WEINLAND u. KNÖLL.

	a) Berechnet	WEINLAND u. KNÖLL Gefunden			b) Berechnet	WEINLAND u. KNÖLL Gefunden
K	7.72		7.0	K	13.27	12.2
Mo	18.94	18.8	19.2	Mo	16.27	15.8
Br	63.08	63.5		Br	67.75	67.4

c) $2KBr,Mo_3Cl_4Br_2,2H_2O$. — Gleicht dem Ammoniumsalz (s. S. 950). — Versetzt man die Kristalle mit wenig A., so wird die Fl. durch aufgelöstes $Mo_3Cl_4Br_2,3H_2O$ gelb gefärbt, während das KBr beim Filtrieren rein weiß zurückbleibt. Läßt sich aus wss. HBr umkristallisieren. BLOMSTRAND.

			BLOMSTRAND
2K	78.4	9.05	8.70
3Mo	288	33.33	
4Cl	142	16.43	16.59
4Br	320	37.03	36.95
$2H_2O$	36	4.16	
$2KBr,Mo_3Cl_4Br_2,2H_2O$	864.4	100.00	

Das analysierte Salz war dreimal umkristallisiert. BLOMSTRAND.

F. *Kaliumjodmolybdate.* a) $K_2O,4(2MoO_3,J_2O_5),5H_2O$. — Aus Jodmolybdänsäure und KNO_3 bei Ggw. von 120 g HNO_3, verdünnt mit 200 g H_2O. CHRÉTIEN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **15**, (1898) 395).

			CHRÉTIEN	
K_2O	3.49		3.55	3.79
MoO_3	42.82		42.51	
J	49.66	37.85	49.72	49.68
O		11.87		
H_2O	4.03		3.82	
$K_2O,4(2MoO_3,J_2O_5),5H_2O$	100.00		99.60	

b) $K_2O,3(2MoO_3,J_2O_5),7H_2O$. — Nach a) bei Ggw. von 80 g HNO_3 auf 240 ccm H_2O. CHRÉTIEN.

			CHRÉTIEN
K_2O	4.52		4.58
MoO_3	41.42		41.75
J	48.04	36.62	48.12
O		11.5	
H_2O	6.02		5.75
$K_2O,3(2MoO_3,J_2O_5),7H_2O$	100.00		100.20

c) $K_2O,2(2MoO_3,J_2O_5),4H_2O$. — 1. Nach a) bei Ggw. von 40 g HNO_3 auf 270 ccm W. — 2. Durch Einw. von J_2O_5 auf wss. K_2MoO_4 bei Ggw. von HNO_3. CHRÉTIEN.

			CHRÉTIEN	
K_2O	6.67		6.84	7.11
MoO_3	40.85		40.78	41.31
J	47.37	35.93	47.12	47.82
O		11.19		
H_2O	5.11		5.31	
$K_2O,2(2MoO,J_2O_5),4H_2O$	100.00		100.05	

d) $2K_2O,3(2MoO_3,J_2O_5),13H_2O$. — Nach a) bei Ggw. von 20 g HNO_3 auf 285 g H_2O. CHRÉTIEN.

			Chrétien	
K_2O	8.22		8.21	8.51
MoO_3	37.78		38.05	
J	43.81	33.38	43.87	
O		10.49		
H_2O	10.19		9.51	
$2K_2O,3(2MoO_3,J_2O_5),13H_2O$	100.00		99.64	

e) $4K_2O,5(2MoO_3,J_2O_5).7H_2O$. — Durch Einw. von Jodmolybdänsäure (s. S. 951) auf KNO_3. Chrétien.

			Chrétien	
K_2O	10.42		10.83	10.93
MoO_3	39.87		40.69	
J	46.22	34.76	45.75	
O		10.99		
H_2O	3.49		3.49	
$4K_2O,5(2MoO_3,J_2O_5),7H_2O$	100.00		100.76	

f) $K_2O.2MoO_3.J_2O_5$. α) *Wasserfrei.* — Darst. und Eigenschaften wie beim entsprechenden Ammoniumsalz (s. S. 952). Leitfähigkeit ($^1/_2$ Mol.):

v	32	64	128	256	512	1024
μ (Mittel)	190.0	213.2	231.5	241.9	250.6	261.5

Rosenheim u. Liebknecht (*Ann.* **308**, (1899) 48).

			Rosenheim u. Liebknecht	
K_2O	94.3	13.17	13.49	13.70
$2MoO_3$	288	40.22	40.12	40.05
J_2O_5	333.7	46.61	46.36	46.29
$K_2O,2MoO_3,J_2O_5$	716.0	100.00	99.97	100.04

β) *Mit 1 Mol. H_2O.* — Man fügt zu einer verd. sd. Lsg. von 1 Mol. $K_2J_2O_6$ nach und nach **2** Mol. fein gepulvertes $MoO_3,2H_2O$, filtriert und kühlt ab. — Mkr. sternförmig gruppierte, auf das polarisierte Licht stark wirkende weiße Prismen. Wl. in W., löslicher in mit HNO_3 angesäuertem W., mit leicht gelber Färbung. Chrétien.

		Chrétien
K_2O	12.81	12.88
MoO_3	39.24	39.21
J_2O_5	45.50	45.54
H_2O	2.45	2.4
$K_2O,2MoO_3,J_2O_5,H_2O$	100.00	100.03

γ) *Mit 4 Mol. H_2O.* — 1. Man setzt konz. Lsg. von KNO_3 zu der vollkommenen Lsg., die man aus wss. Na_2MoO_4 und J_2O_5 durch HNO_3 im Überschuß erhält. — 2. Besser wird die Lsg. der Jodmolybdänsäure mit KNO_3 gefällt. Die Fällung wird abgesaugt und mit W., unter Vermeidung größerer Mengen auf einmal, gewaschen. — Rein weißer Nd., bei starker Vergrößerung kurze Nadeln. Wl., jedoch leichter frisch gefällt bei Zusatz einer größeren Menge W. Bei freiwilligem Verdampfen leicht erkennbare Nadeln; löschen das Licht parallel ihrer Längsrichtung, sind also wahrscheinlich rhombisch (oder quadratisch, Weibull). Blomstrand (*J. prakt. Chem.* [2] **40**, (1889) 320).

			Blomstrand	
K_2O	94.2	11.95	11.41	11.85
$2MoO_3$	288.0	36.54	37.22	37.06
J_2	254.0	32.23	32.43	32.23
O_5	80.0	10.15	10.22	10.15
$4H_2O$	72.0	9.13		8.70
$K_2O,2MoO_3,J_2O_5,4H_2O$	788.2	100.00		99.99

G. *Kaliumperjodmolybdat.* $9K_2O,24MoO_3,2J_2O_7,25H_2O$(?). *Kaliumhexamolybdänperjodat.* — Wie $5Na_2O,12MoO_3,J_2O_7,xH_2O$ aus 1 Mol. KJO_4, 6 Mol. MoO_3 und $1^1/_2$ Mol. K_2CO_3. — Schiefe vier- oder sechsseitige Tafeln des triklinen Systems. $a:b:c = 0.7497:1:0.9708$; $\alpha = 101°9^1/_2'$; $\beta = 68°10'$; $\gamma = 80°34'$. Beobachtete Formen: a{100}, b{010}, c{001}, p{110}, g{011}, r{$\bar{1}$01}, o{$\bar{1}$11}. (100):(110) = 33°20′; (100):(010) = *84°11′; (100):(011) = *69°15′; (011):($\bar{1}$11) = *56°31′; (100):(001) = 69°26$^1/_2$′; (010):(011) = 52°9′; (011):(001) = *46°12′; (010):($\bar{1}$11) = *63°46′. Nach Weibull. Blomstrand (*Z. anorg. Chem.* **1**, (1892) 10).

			Blomstrand
$4^1/_2K_2O$	424.17	15.47	15.74
$12MoO_3$	1728	63.00	63.34
J_2	253.70	9.25	9.29
O_7	112	4.08	4.10
$12^1/_2H_2O$	225	8.20	7.58
$4^1/_2K_2O,12MoO_3,J_2O_7,12^1/_2H_2O$	2742.87	100.00	100.05

Weitere analytische Daten s. im Original.

H. *Kaliummolybdänchlorjodid.* $2KJ,Mo_3Cl_4J_2,2H_2O$. — Wie E,c) durch HJ. — Gleicht dem Ammoniumsalz (s. S. 953). Blomstrand.

VI. Kaliumphosphormolybdate. A. *Allein.* a) $2K_2O,24MoO_3,P_2O_5,4H_2O$. *Bzw.* $H_2O,2K_2O,24MoO_3,P_2O_5,3H_2O$. — Bei längerem Kochen der gemischten Lsgg. von K_2MoO_4 und K_2HPO_4 mit überschüssiger HNO_3. — Gelbe in W. wl. Kriställchen. Gibbs (*Am. Chem. J.* **3**, 317; *J. B.* **1881**, 281).

			Gibbs	
$2K_2O$	189	4.90	5.25	
$24MoO_3$	3456	89.55	89.31	
P_2O_5	142	3.69	3.76	3.82
$4H_2O$	72	1.86	1.66	1.64
$2K_2O,24MoO_3,P_2O_5,4H_2O$	3859	100.00		

b) $5K_2O,44MoO_3,2P_2O_5,22H_2O$. *Bzw.* $3K_2O,22MoO_3,P_2O_5 + H_2O,2K_2O,22MoO_3,P_2O_5 + 21H_2O$. — Wie a) bei kürzerem Kochen. — Gelb, kristallinisch. Gibbs.

			Gibbs
$5K_2O$	472	6.30	
$44MoO_3$	6336	84.62	84.70
$2P_2O_5$	284	3.79	3.72
$22H_2O$	396	5.29	5.28
$5K_2O,44MoO_3,2P_2O_5,22H_2O$	7488	100.00	

c) $3K_2O,22MoO_3,P_2O_5,12H_2O$. — Durch Fällen einer salpetersauren Lsg. von K_2MoO_4 mit H_3PO_4. — Gleicht im Aussehen ganz dem Ammoniumsalz, verliert aber das W. vollständig erst bei 120° bis 140°, worauf es selbst bei starkem Glühen keinen Verlust mehr erleidet. — Gef. im Mittel 6.86% K_2O, 84.43 MoO_3, 3.78 P_2O_5, 5.55 H_2O, Summe 100.62; also $K_2O:MoO_3:P_2O_5:H_2O = 2.8:22.2:1:11.7 = 3:22:1:12$. Rammelsberg (*Ber. Berl. Akad.* **1877**, 537; *Ber.* **10**, 1776; *J. B.* **1877**, 293). S. auch bei g) und Gibbs.

d) $3K_2O,20MoO_3,P_2O_5,3H_2O$. — 1. Man kocht das gelbe Ammoniumsalz (S. 959) mit KOH, solange noch NH_3 entweicht, versetzt die jetzt farblose Lsg. mit HNO_3 und wäscht mit salpetersäurehaltigem Wasser. Svanberg u. Struve. — 2. Man setzt wss. Phosphormolybdänsäure zu einer sauren Kaliumsalzlösung. Aus einigen Kubikzentimetern läßt sich so noch $^1/_{500}$ Kalium fällen. Debray (*Bull. soc. chim.* [2] **5**, 404; *J. B.* **1866**, 794; *Compt. rend.* **66**, 702; *J. B.* **1868**, 223). — Gelbe vierseitige Prismen mit vierseitiger Zuspitzung. Verliert W. beim Glühen, schmilzt (bei Dunkelrotglut zum Öl, Debray) und erstarrt beim Erkalten gelb und kristallinisch. — Unl. in W., Svanberg u.

Struve, ll. in Alkalien unter B. von Alkalimolybdat und Alkaliphosphorpentamolybdat. Debray.

e) $3K_2O,18MoO_3,P_2O_5,14H_2O$. — Durch Umsetzung des entsprechenden Ammoniumsalzes (s. S. 960) mit KCl; Umkristallisieren bei etwa 80°. — Orangerote dicke kurzprismatische Kristalle, ganz vom Habitus der entsprechenden Wolframverbindung. Weit beständiger als das Ammoniumsalz. Wl. in k., sll. in h. Wasser. Kehrmann (*Z. anorg. Chem.* **7**, (1894) 406; *J. B.* **1894**, 655).

	Berechnet		Kehrmann Gefunden		
K_2O	9.37			9.46	9.42
P_2O_5	4.705	4.75	4.73	4.68	4.61
H_2O	7.705	7.77	7.64		

f) $5K_2O,17MoO_3,P_2O_5,xH_2O$. — Aus konz. wss. Lsg. von $3K_2O,18MoO_3$, $P_2O_5,14H_2O$ und verd. wss. $KHCO_3$. Nicht umkristallisierbar. — Hell citronengelbe schuppige Kristalle. Sehr unbeständig. Kehrmann.

	Berechnet		Kehrmann Gefunden		
K_2O	15.35			15.17	14.91
P_2O_5	4.64	4.79	4.76	4.67	

g) $5K_2O,15MoO_3,P_2O_5$. — Durch wenig KOH aus c). — Weiß, unl., in mehr KOH vollständig l.; wird durch Säuren sogleich wieder in c) verwandelt. Rammelsberg.

h) $2K_2O,5MoO_3,P_2O_5,6H_2O$. — Aus 1 Mol. K_2HPO_4 und 2 Mol. MoO_3. S. bei l). — Büschelförmig angeordnete seidenglänzende Prismen. Friedheim (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 275).

			Friedheim	
$2K_2O$	188	16.24	16.72	16.66
$5MoO_3$	720	62.17		
P_2O_5	142	12.26	12.62	12.46
$6H_2O$	108	9.32	9.06	8.85
$2K_2O,5MoO_3,P_2O_5,6H_2O$	1158	99.99		

[Die im Original angegebenen Zahlen für Mo (61.60 bzw. 62.03) sind wohl aus der Differenz ermittelt. P.]

i) $5K_2O,10MoO_3,2P_2O_5,20H_2O$. — Durch Lösen von Kaliumtrimolybdat in möglichst wenig KOH und Zufügen von etwas H_3PO_4. — Lange weiße glänzende rechtwinklige Prismen. Rhombisch bipyramidal; a : b : c = 0.9833 : 1 : 0.8209. Prismen von a{100} und b{010}, am Ende c{001}, o{111}. (111) : (001) = *49°30′; (111) : (100) = *57°10′; (111) : (010) = 57°47′. Verlieren das W. bei 120°. — Gef. 17.97% K_2O, 96.40 MoO_3, 11.33 P_2O_5, 14.30 H_2O; Summe 100.00. Rammelsberg. Groth (*Chem. Kryst.* **2**, (1908) 869).

k) $3K_2O,5MoO_3,P_2O_5,7H_2O$. — 1. Dampft man eine mit wenig H_3PO_4 versetzte Lsg. von MoO_3 in HCl zum Sirup ein und sättigt mit KOH, so gesteht das Ganze zu borsäureähnlichen Kristallen, die durch Abpressen und Umkristallisieren groß und meßbar erhalten werden. Zenker (*J. prakt. Chem.* **58**, 261; *J. B.* **1853**, 355). — 2. Man schmilzt das entsprechende Ammoniumsalz (s. S. 961) mit der eben hinreichenden Menge KNO_3, löst in W. und läßt kristallisieren. Debray. — 3. Durch Schmelzen von 1 Mol. K_2CO_3 mit 2 Mol. MoO_3 und Versetzen der Lsg. mit H_3PO_4. Rammelsberg. — Farblose glasglänzende luftbeständige Kristalle. Rhombisch bipyramidal; a : b : c = 0.7199 : 1 : 0.7151. Beobachtete Formen b{010}, o{111}, m{110}, r{101}, q{011}. (110) : (010) = *54°15′; (011) : (010) = 53°26′; (101) : ($\bar{1}$01) = 89°36′; (111) : (110) = *39°15′; (111) : (101) =

26°54′; (111) : (011) = 38°56′. RAMMELSBERG. Vgl. a. GROTH (*Chem. Kryst.* **2**, (1908) 869). — Schmilzt leicht beim Erhitzen unter Wasserabgabe zu einem h. gelblichen, k. farblosen rissigen Glase. Die wss. Lsg. reagiert sauer und gibt mit HCl oder HNO_3 einen gelben Nd., ZENKER, von Verb. d). DEBRAY. Vgl. Darst. (1) von d).

	Berechnet von ZENKER		ZENKER	RAMMELSBERG
$3K_2O$	282.6	22.24	17.77	21.09
$5MoO_3$	720	56.67		56.00
P_2O_5	142	11.18	7.24	11.60
$7H_2O$	126	9.91	14.50	10.62
$3K_2O,5MoO_3,P_2O_5,7H_2O$	1270.6	100.00		99.31

Nach ZENKER $4K_2O,9MoO_3,P_2O_5,17H_2O$. DEBRAY gibt obige Formel, aber ohne Analysen mitzuteilen.

l) $2K_2O,4MoO_3,P_2O_5,8H_2O$. — Aus 1 Mol. K_2HPO_4 und 2 Mol. MoO_3 (außer $5K_2O,10MoO_3,2P_2O_5,20H_2O$ und $2K_2O,5MoO_3,P_2O_5,6H_2O$). — Weiß, mikrokristallinisch. FRIEDHEIM.

				FRIEDHEIM	
$2K_2O$	188	17.90	17.99	17.84	17.93
$4MoO_3$	576	54.86			
P_2O_5	142	13.52	13.62	13.45	13.50
$8H_2O$	144	13.71	13.61	13.70	
$2K_2O,4MoO_3,P_2O_5,8H_2O$	1050	99.99			

m) $K_2O,2MoO_3,P_2O_5,13H_2O$. — Aus 1 Mol. KH_2PO_4 und 1 Mol. MoO_3 bei einer bestimmten Konz. — Konstitution: $OP{<}\begin{matrix}O\,.\,MoO_2\,.\,OK\\OH\\OH\end{matrix}$ + x aq. FRIEDHEIM.

[Wegen der im Original gegebenen Zahlen 37.54 und 38.06 für Mo vgl. unter h).]

			FRIEDHEIM	
K_2O	94	12.40	12.53	12.55
$2MoO_3$	288	38.00		
P_2O_5	142	18.73	18.90	18.63
$13H_2O$	234	30.87	31.03	30.76
$K_2O,2MoO_3,P_2O_5,13H_2O$	758	100.00		

B. *Kaliumnitrat mit Kaliumphosphormolybdat.* $6KNO_3,3K_2O,5MoO_3,P_2O_5,9H_2O$. — Man treibt aus Ammoniumphosphorpentamolybdat NH_3 mit überschüssigem KOH aus, und behandelt die Fl. vorsichtig mit HNO_3. DEBRAY (*Compt. rend.* **66**, 706); auch bei *Wurtz* (*Dictionn. de Chimie* **2**, 447).

C. *Ammoniumkaliumphosphormolybdat.* $6(NH_4)_2O,15K_2O,60MoO_3,2P_2O_5,12H_2O$. — Wird Ammoniumphosphordekamolybdat mit überschüssigem Kaliumacetat digeriert und die entstandene Lsg. weiter eingedampft, so scheidet sich unter starker Entw. von Essigsäure ein weißes Pulver ab, das mit A. gewaschen und bei 100° getrocknet, 2.71% $(NH_4)_2O$, 13.46 K_2O, 79.38 MoO_3, 2.8 P_2O_5, 2.25 H_2O enthält. — Weniger kristallinisch als die Natriumverb. Schmilzt beim Glühen und erstarrt kristallinisch. Säuren scheiden, besonders in der Wärme, einen gelben Nd. ab. SELIGSOHN (*J. prakt. Chem.* **67**, 477; *J. B.* **1856**, 375).

VII. Kalium, Molybdän und Kohlenstoff. A. *Kaliummolybdänoxalate.* a) $K_2O,Mo_2O_5,2C_2O_3,xH_2O$. *Bzw.* $MoO(OH)_3C_2O_3(OH)K,xH_2O$. *Kaliumoxalomolybdit.* — Man gibt 2 Mol. Oxalsäure zu wss. $Mo_2O_5,2SO_3$, erhitzt, fällt H_2SO_4 durch $Ba(OH)_2$, versetzt das Filtrat mit 1 Mol. K_2CO_3, konzentriert in CO_2 und läßt erkalten. — Rote Kristalle. Verliert in der Luftleere das Kristallwasser, dessen Menge bei gleichen Darstt. wechselt, und wird orangegelb. Die Abgabe des Konstitutionswassers beginnt erst bei 115°; bei steigender Temp. tritt Zers. ein in MoO_2, K_2MoO_4, CO, CO_2. In der wss. Lsg. geben KOH und NaOH, die entsprechenden Karbonate und andere Salze (wie NH_4Cl, Na_2SO_4, Natrium-

acetat) einen aus einem Gemisch von $MoO(OH)_2$ und $MoO(OH)_3$ bestehenden Nd. — In der entwässerten Verb. gef. 16.20% K_2O, 65.80 $K_2O,2MoO_3$, 24.50 C_2O_3, 12.27 H_2O. BAILHACHE (*Compt. rend.* **135**, (1902) 862; *C.-B.* **1903** I, 16).

b) $K_2O,2MoO_3,C_2O_3$. — 1 Mol. K_2CO_3 wird mit 2 Mol. MoO_3 geschmolzen und die Schmelze mit einer Lsg. von 1 Mol. $H_2C_2O_4$ digeriert, wobei sie sich leicht löst. Aus der Lauge scheidet sich zuerst b) in swl. weißen Krusten aus, dann feine Nadeln von Kaliumtrimolybdat. ROSENHEIM (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 365).

			ROSENHEIM		
K_2O	94	20.70		20.92	
$2MoO_3$	288	63.44		63.10	
C_2O_3	72	15.86	16.02		16.06
$K_2O,2MoO_3,C_2O_3$	454	100.00			

c) $K_2O,2MoO_3,2C_2O_3,3H_2O$. — 1. Aus einer in der Siedehitze mit Molybdänsäure gesättigten Lsg. von KHC_2O_4. Wie das Ammoniumsalz (s. S. 966). ROSENHEIM (a. a. O., 368). — 2. Verd. HNO_3 verwandelt Verb. a) in c). BAILHACHE.

			ROSENHEIM		
K_2O	94	16.20		16.56	
$2MoO_3$	288	49.64		49.30	
$2C_2O_3$	144	24.82	24.74		24.64
$3H_2O$	54	9.34			
$K_2O,2MoO_3,2C_2O_3,3H_2O$	580	100.00			

d) K_2O,MoO_3,C_2O_3,H_2O. — Die Lsg. von 1 Mol. K_2MoO_4 wird mit 1 Mol. $H_2C_2O_4$ gekocht. — Glänzende Prismen. ROSENHEIM (a. a. O., 365).

			ROSENHEIM		
K_2O	94	28.66		28.39	
MoO_3	144	43.90	43.54		43.58
C_2O_3	72	21.96	21.87		21.77
H_2O	18	5.48			
K_2O,MoO_3,C_2O_3,H_2O	328	100.00			

B. *Kaliummolybdäntartrate.* a) $K_2MoO_2,2H_4C_4O_6$. *Kaliummolybdänylbitartrat.* — Durch Kochen von 1 Mol. Molybdänsäure mit 2 Mol. Kaliumbitartrat in Lsg. (Darst. in Lsg.) — Sowohl steigende Verdünnung als auch Erhöhung der Temp. haben wenig Einfluß auf die Stabilität dieses Komplexes. Weitere Unterss. s. Original. GROSSMANN u. PÖTTER (*Ber.* **38**, (1905) 3874).

b) $K_2MoO_3,H_4C_4O_6,4H_2O$. *Kaliummolybdäntartrat.* — Die Lsg. von 1 Mol. $K_2O,2MoO_3$ und 2 Mol. Kaliumbitartrat wird bis zur Sirupkonsistenz eingeengt. — Amorph, weiß. Das spezifische Drehungsvermögen der Lsg. nimmt bei größerer Verdünnung außerordentlich schnell ab. Mit steigender Temp. wachsen, besonders in konz. Lsgg., die Drehungswinkel. ROSENHEIM u. ITZIG (*Ber.* **33**, 707; *C.-B.* **1900** I, 802).

		ROSENHEIM u. ITZIG Gefunden		
Lufttrocken	Berechnet			
K_2O	21.27	21.79	21.39	21.34
MoO_3	32.58	32.68	32.55	

C. *Kaliummolybdäncyanverbindungen.* a) $K_4Mo(CN)_8,2H_2O$. — 1. Aus einem Gemisch von 1 T. K_3MoCl_6 (s. S. 986) und 2 T. KCN auf allmählichen Zusatz von 6 T. W. und Erwärmen der Lsg. zum Kochen. CHILESOTTI (*Gazz. chim. ital.* **34**, (1904) II, 493; *C.-B.* **1905** I, 597). Vgl. aber e). — 2. Man sättigt etwa 10%ig. HSCN durch Kochen am Rückflußkühler mit käuflicher Molybdänsäure, versetzt die tief violette Lsg. unter Umrühren mit Pyridin, sodaß

sie noch ganz schwach sauer bleibt, saugt ab, trocknet, behandelt bei Wasserbadtemperatur mit einer konz. Lsg. von 10 Mol. KCN, filtriert, läßt kristallisieren und kristallisiert das bisweilen schwarz gefärbte Kristallgemenge wiederholt um. Rosenheim (*Z. anorg. Chem.* **54**, (1907) 97). — Aus W. auf vorsichtigen Zusatz von A. gelbe Kristalle. Chilesotti. Nach (2) bernsteingelbe Kristalltafeln, rhombisch bipyramidal. Nach Bugge a : b : c = 0.7028 : 1 : 0.3711. Rechtwinkelige Tafeln von a{100} mit m{110} und r{101}, klein und unvollzählig i{121}, k{021}. (110) : (100) = 35°6′; (101) : (100) = 62°10′. Rosenheim. — Sll. in W. mit neutraler Rk. Zersetzt sich im Sonnenlicht unter Rotfärbung. Gegen verd. Säuren, Alkalien, H_2O_2, H_2S, $(NH_4)_2S$ beständig; $KMnO_4$ und HNO_3 oxydieren nur langsam. Reduziert Lsgg. von MoO_3 in HCl und von Molybdaten in H_2SO_4 unter Braunfärbung; färbt $FeCl_3$ auch in verd. Lsg. intensiv blau, gibt mit Mercuro- und Silbersalzen hellgelbe voluminöse Ndd. Chilesotti. Gibt mit allen Metallsalzen zunächst scheinbar amorphe Fällungen, die meist bei längerem Stehen unter der Lauge schön kristallinisch werden. Rosenheim.

	Berechnet	Chilesotti Gefunden			
K	31.51	31.83	32.19	31.83	31.69
Mo	19.32	19.13	19.31	19.53	
N	22.60	23.01	23.03	22.85	22.72
H_2O	7.35	7.31			

Chilesotti gibt unter „Berechnet" fälschlich 4 Mol. H_2O an. Die gef. Zahlen entstammen neun Analysen.

			Rosenheim		
K	31.45	31.45	31.39		31.56
Mo	19.35	19.26	19.14		19.30
C	19.35		19.18	19.46	
N	22.58		22.75	22.59	
H_2O	7.26		7.25	7.34	
$K_4Mo(CN)_8,2H_2O$	99.99				
H	0.81		1.04	1.17	

b) $4KCN,MoO_2,10H_2O$. — 25 g MoO_3 werden mit 50 g KJ und 200 g 33%ig. HCl versetzt. Schon in der Kälte fällt grünlich-blaues Molybdänoxyd. Man erwärmt auf dem Wasserbad und treibt Jod mit Wasserdampf ab. Hat die Fl. eine an $K_2Cr_2O_7$ erinnernde Farbe angenommen, so vertreibt man den größten T. der HCl durch Einengen, neutralisiert mit KOH, wobei eine Zers. in $Mo(OH)_2$ und K_2MoO_4 erfolgt, und gibt eine konz. Lsg. von 20 g 99%ig. KCN zu. Sobald die Farbe in ein prächtiges Blau umgeschlagen ist, versetzt man mit einem großen Überschuß von KOH. Es scheiden sich sofort rote Kristalle ab, die nach Trocknen auf Thon nochmals in warmem W. gelöst und mit KOH gefällt werden. Trocknen auf Thon und Pressen zwischen Filtrierpapier. — In frischem Zustand prächtig blaustichig rote rhombische Kristalle. Verliert bei zweistündigem Trocknen über H_2SO_4 2 Mol. H_2O. Die wss. Lsg. ist intensiv blau und läßt auf Zusatz von KOH wieder die roten Kristalle fallen. Bei rascher Abscheidung vereinigen sich diese zu Federfahnen ähnlich gruppierten Wachstumsformen, bei langsamer scheiden sich große flächenarme doppelbrechende Tafeln aus. (Hutchinson.) Verd. Säuren zersetzen in der Kälte nicht. Essigsäure bewirkt in der Hitze einen Farbenumschlag in Grün; allmählich scheidet sich ein amorpher dunkelschwarzer, in NH_3 unl. Nd. ab. Denselben gibt auch konz. H_2SO_4. Konz. HCl zers. ohne Fällung unter Braunfärbung. Konz. HNO_3 entfärbt sofort unter Oxydation. $AgNO_3$ gibt einen schwarzbraunen Nd., der durch HNO_3 in weißes AgCN übergeführt wird. $CuSO_4$ fällt schmutziggrün, Mercurisalze braungelb, Mercurosalze grünlich-

schwarz. $FeCl_3$ schmutzig grünlichblau. $FeSO_4$ schön braungelb. Bleiacetat voluminös weiß. Gelbes Ammoniumsulfid färbt sofort grün, in der Hitze bildet sich Sulfomolybdat. Rhodansalze rufen in saurer Lsg. eine rote Färbung hervor, die beim Schütteln mit Ae. in diesen übergeht. Nitroprussidnatrium färbt die Lsg. schön grün. Hydroxylamin färbt zunächst grün, dann entsteht eine gelbbraune Fällung, die sich in NH_3 mit brauner Farbe löst. — Fällt man die w. wss. Lsg. wiederholt mit A. und überläßt die Lsg. des Nd. in wenig W. über H_2SO_4 längere Zeit der Kristallisation, so scheiden sich allmählich hell grünlichblaue undeutlich kristallisierte Blättchen aus von $4KCN.MoO_2.5H_2O$, das jedoch kein bestimmtes chemisches Individuum zu sein scheint. (S. Original.) K. von d. Heide u. K. A. Hofmann (*Z. anorg. Chem.* **12**, (1896) 277). — S. a. Rosenheim u. Koss (*Z. anorg. Chem.* **49**, (1906) 148).

	Berechnet	von d. Heide u. Hofmann Gefunden		
K	27.5	27.4	29.0	28.1
Mo	16.9	16.9	16.7	16.5
C	8.45	8.3	8.4	8.7
N	9.9	9.7	10.2	
H	3.5	3.4	3.6	

c) $2KCN.MoO_2(CN)_2$. — Gelbe Flocken von Molybdändioxydhydrat (nach (1) oder (2) auf S. 892) werden in einer Lsg. von KCN gelöst; die schön blaue Fl. wird konzentriert. — Blaue Nadeln. Die blaue Lsg. wird durch verd. Säuren braun, durch konz. Säuren zersetzt unter Entw. von HCN und Abscheidung eines braunen gelatinösen Nd. von $MoO_2(CN)_2$ (s. S. 967); als Endprodukt wird eine Lsg. von Molybdändioxyd erhalten. Die Lsg. gibt mit Bleisalzen einen weißbläulichen, mit Cuprisalzen einen hellbraunen, mit Quecksilbersalzen einen blaugrünlichen und mit Silbersalzen einen tiefbraunen Nd. ($2AgCN.MoO_2(CN)_2$). Péchard (*Compt. rend.* **118**, 804; *J. B.* **1894**, 1222). — S. jedoch K. von d. Heide u. K. A. Hofmann (*Z. anorg. Chem.* **12**, (1896) 277).

			Péchard		
2K	78	25.16	25.7		24.9
MoO_2	128	41.29	41.4	41.3	
4CN	104	33.55	32.8		33.2
$2KCN.MoO_2(CN)_2$	310	100.00	99.9		

d) $K_3Mo(OH)_2(CN)_5$. — Erhitzt man $Mo(OH)_2(SCN)_3.2C_5H_5N$ (s. S. 973) mit stark überschüssigem wss. KCN zum Kochen, oder macht man die Lsgg. stark ätzalkalisch, so erhält man tiefhimmelblaue Lsgg., aus denen bei schnellem Eindampfen und schnellem Abkühlen, besonders bei weiterem Zusatz von KOH, prachtvolle violettrote Blättchen, sonst tiefblaue Nadeln sich abscheiden. Siehe K. von d. Heide u. K. A. Hofmann (*Z. anorg. Chem.* **12**, (1896) 277), besonders Verb. b). Die besonderen Darstellungsbedingungen konnten nicht festgelegt werden. Rosenheim u. Koss (*Z. anorg. Chem.* **49**, (1906) 154).

e) $K_3Mo(OH)_2(CN)_5$. — Zu 1 g-Mol. $Mo(OH)_2(SCN)_3.2C_5H_5N$ (s. S. 973) setzt man allmählich eine möglichst konz. wss. Lsg. von 8 bis 10 g-Mol. KCN und erwärmt dabei vorsichtig auf dem Wasserbad. Man erhält, während mit den Wasserdämpfen Pyridin und etwas HCN entweichen, meist eine braungelbe, mitunter eine grünliche Lsg., aus der sich nach starkem Einengen beim Stehen im Exsikkator goldgelbe Blättchen, beim langsamen Kristallisieren bernsteingelbe Säulen ausscheiden. (Aus den grünlichen Lsgg. kristallisiert daneben in kleinen Mengen ein blauer Stoff.) — Sll. in W.; daraus umkristallisierbar. Die wss. Lsg. ist sehr beständig, auch gegen Alkalien, und gibt mit den Lsgg. von Metallsalzen doppelte Umsetzung. Silber- sowie Quecksilbersalze veranlassen braungelbe flockige Ndd. der entsprechenden Salze des Molybdäncyankomplexes. —

Ist die von Chilesotti (*Rivista Tecnica* **4**, (1904) 7) als $K_4Mo(CN)_8.2H_2O$ bezeichnete Verb. [siehe a)]. Rosenheim u. Koss.

	d) Berechnet	Rosenheim u. Koss Gefunden		e) Berechnet	Rosenheim u. Koss Gefunden	
K	30.30	30.30	30.84	36.58	36.87	36.76
Mo	25.50	25.68	25.19	18.01	18.29	18.46
N	18.60	18.20	18.42	21.01	20.79	
O zur Oxydation	4.24	4.20	4.18	1.50	1.82	1.83

f) $4KCN,MoO_2,NH_2OH.H_2O$. — 10 g käufliche Molybdänsäure werden mit einem mäßigen Überschuß über die zur B. des K_2MoO_4 nötige Menge KOH versetzt und in der eben hinreichenden Menge W. gelöst. Dann wird eine konz. Lsg. von 20 g 99%igem KCN in W. zugegeben und 5 g NH_2OH,HCl eingetragen. Es tritt gelbrote Färbung auf; beim Erwärmen auf dem Wasserbad beginnt eine langsame, aber stetige Entw. von N, die unter zeitweisem Zusatz einiger Tropfen KOH 2 bis 3 Stunden lang im Gange gehalten wird. Ist die Farbe der Lsg. schön rotviolett geworden, so scheidet sich bei genügender Konz. ein violetter Körper kristallinisch ab, der auf Thon getrocknet, in wenig h. W. gelöst und in starke k. KOH hineinfiltriert wird. Es fallen (je nach der Stärke des KOH) entweder sofort kleine Schuppen aus, oder es bilden sich in mehreren Tagen bis zu 5 mm große Kristalle. Trocknen auf porösem Thon und Pressen mit Filtrierpapier. — Prächtig violette monokline Kristalle. Beobachtete Formen {100}, {010}, {101}. Die rote wss. Lsg. zeigt eine charakteristische Absorption im Grün. Durch die Einw. der Luft entstehen allmählich gelbe Oxydationsprodukte. Aus der wss. Lsg. fällt A. amorphe Flocken, während KOH den Körper kristallinisch abscheidet. Verd. Säuren zersetzen unter intensiver Rotfärbung, während HCN entweicht. KSCN färbt in schwach saurer Lsg. prächtig rot. Starke Reduktionsmittel, z. B. $SnCl_2$, zerstören leicht. Auch Natriumamalgam und überschüssiges Hydroxylamin zers. Mercurosalze fällen schwarzbraun, Mercurisalze schmutzig gelblich weiß. $Pb(NO_3)_2$ gibt einen schön rötlichbraunen, $FeSO_4$ einen schwarzen, $FeCl_3$ einen grünlichen Nd. Gelbes Ammoniumsulfid verändert in der Kälte nicht, beim Erwärmen tritt Gelbfärbung auf; durch Ansäuern wird dann MoS_3 gefällt. von d. Heide u. K. A. Hofmann.

	Berechnet	von d. Heide u. Hofmann Gefunden	
K	35.5	35.5	34.9
Mo	21.9	21.9	21.5
C	10.9	10.6	11.2
N	15.9	16.6	16.7
H	1.2	1.4	

D. *Kalium, Molybdän, Kohlenstoff und Schwefel.* a) $6KCN.Mo_2S_3,5H_2O$. — Man löst Molybdändisulfidhydrat (durch Fällen einer Lsg. von MoO_2 in HCl mit H_2S erhalten) in wss. KCN, versetzt mit A., löst das schwere grüne allmählich erstarrende Öl nach dem Abgießen des A. in wenig W. und läßt kristallisieren. Je nach der Dauer der Einw. von KCN auf MoS_2 und je nach der Konzentration lassen sich aus den ganz ähnlich gefärbten grünen Lsgg. drei verschiedene Verbb. abscheiden. Einer milden und kurz dauernden Einw. entspricht diese Verb. (auf Thon getrocknet). — Grüne Nädelchen von seidenartigem Glanz. Sll. in W. gelblichgrün. Die Lsg. gibt mit $HgNO_3$ einen olivengrünen, mit $Hg(NO_3)_2$ einen bläulichgrünen Nd. $CuSO_4$ fällt rotbraun, $AgNO_3$ gelblich. Ferrosalz verändert nicht, Ferrisalz gibt eine braune Färbung. Bleisalze fällen nicht. Gelbes Ammoniumsulfid bildet beim Erwärmen Sulfomolybdat. Alkalien verändern nicht. Verd. Mineralsäuren zersetzen in der Kälte nur langsam. von d. Heide u. K. A. Hofmann.

	Berechnet	von d. Heide u. Hofmann Gefunden	
K	30.5	30.2	30.7
Mo	25.0	25.1	25.7
S	12.3	12.0	
C	9.4	9.8	
H	1.3	1.5	1.5

b) $5KCN,Mo_3S_4(CN)_3,7H_2O$. — Man läßt das rotbraune $4KCN,Mo_2SO(CN)_2$, $4H_2O$ (s. S. 998) mit der ursprünglichen Mutterlauge längere Zeit über H_2SO_4 stehen; es treten an seine Stelle allmählich schwarzgrüne Kristalle, neben einem schwarzen amorphen Nd.; letzterer wird entfernt und die Substanz einmal aus W. bei gewöhnlicher Temp. umkristallisiert. Trocknen zwischen Filtrierpapier. — Dicktafelige bis 10 mm lange mit schwarzem Augit vergleichbare Kristalle, im auffallenden Licht schwarz, an den Kanten grün durchscheinend. Rkk. der grünen wss. Lsg.: Verd. Mineralsäuren und Alkalien verändern in der Kälte nicht. Verd. HNO_3 oxydiert in der Wärme. Gelbes Ammoniumsulfid bildet beim Erwärmen Sulfomolybdat. $CuSO_4$ fällt grünlichgelb, $Pb(NO_3)_2$ schmutziggelb, $HgNO_3$ grünblau, $Hg(NO_3)_2$ grünlich-weiß. $AgNO_3$ gibt einen schön schwarzbraunen Nd., der durch HNO_3 in AgCN übergeführt wird. KSCN färbt in saurer Lsg. gelbbraun, $FeCl_3$ rotbraun. von d. Heide u. K. A. Hofmann.

	Berechnet	von d. Heide u. Hofmann Gefunden		
K	20.6	20.5	20.4	20.1
Mo	30.4	30.5	30.2	30.2
S	13.5	13.6	13.5	13.1
C	10.3	10.2	9.6	
N	11.9	12.5	11.1	
H	1.5	1.9	1.3	

c) $2KCN,MoS_2(CN)_2$. — 1. Man verdunstet die tiefgrüne Lsg. des durch Fällen einer sauren Lsg. von MoO_2 mit H_2S erhaltenen rötlichbraunen Nd. von MoS_2 in wss. KCN. — 2. Durch Kochen einer Lsg. von Kaliumsulfomolybdat mit KCN im Überschuß. — Schwarze, aus feinen Nadeln bestehende M. In der Wärme mit Säuren behandelt, hinterläßt sie unter Entw. von HCN braunes MoS_2. Die grüne Lsg. (s. oben) wird durch A. gefällt, gibt mit Bleisalzen einen grünen, mit Silbersalzen einen roten, mit Cuprisalzen einen braunen Nd. Péchard (*Compt. rend.* **118**, 804; *J. B.* **1894**, 1222). — S. jedoch von d. Heide u. K. A. Hofmann.

			Péchard	
2K	78	22.80	22.5	22.9
4CN	104	30.41	30.6	30.1
MoS_2	160	46.79	47	46.9
$2KCN,MoS_2(CN)_2$	342	100.00	100.1	99.9

d) $K_3Mo(SCN)_6,4H_2O$. — Beim Kochen von 1 T. K_3MoCl_6 (s. S. 986) mit 4 T. KSCN in 4 T. W. Umkristallisieren aus A. und dann sd. W. — Kleine gelbe Kristalle. Verlieren über P_2O_5 und bei 90° bis 95° unter Rotfärbung das H_2O. Die wss. Lsg. gibt mit sd. KOH oder NH_3 einen braunen Nd., trübt sich mit $(NH_4)_2S$ in der Wärme. HNO_3 oxydiert unter Entw. von Nitrosodämpfen und HCN. H_2O_2 färbt zunächst grün, dann blau und schließlich gelb unter B. von HCN. Ähnlich wirkt Br auf die alkal. Lsg. Bleiacetat gibt einen gelben, $AgNO_3$ einen flockigen gelben, $HgNO_3$ einen roten, sich bald bräunenden und $HgCl_2$ einen ähnlich gefärbten Nd. Chilesotti (*Gazz. chim. ital.* **34**, (1904) II, 493; *C.-B.* **1905** I, 597).

	Berechnet		Chilesotti Gefunden			
K	18.52		18.60			
Mo	15.14	(14.68)	14.94		15.00	
S	30.33	30.22		30.35		
H_2O	11.37				11.40	11.54

e) $KSCN,K_2Mo_3O_{10},4H_2O$. — Durch Verdunsten der tiefgelben mit Essigsäure versetzten Mischung von KSCN und saurem Kaliummolybdat. — Gelbe Prismen. Wird durch W. unter Abscheidung von Kaliumtrimolybdat zersetzt. L. in verd. HCl; die so erhaltene orangegelbe Lsg. gibt mit Zn oder Ae. die charakteristische purpurrote Färbung, die die Folge der B. von MoO_2 ist. Péchard (*Compt. rend.* **118**, 804; *J. B.* **1894**, 1222).

f) $4KCN,Mo_2OS(CN)_2,4H_2O$. — Durch rasches Eindunstenlassen der grünen Lsg. des MoS_2 in KCN bei gewöhnlicher Temp. in der Luftleere. S. bei $6KCN,Mo_2S_3,5H_2O$ (S. 996). Trocknen auf Thon. — Rotbraune, bis 2 bis 3 mm lange Nädelchen. Ll. in W.; gegen verd. Säuren und Alkalien recht beständig. Hydroxylamin zerstört beim Kochen unter Abscheidung eines rostfarbigen Nd. S. a. bei $5KCN,Mo_3S_4(CN)_3,7H_2O$ (S. 997). von d. Heide u. K. A. Hofmann.

	Berechnet	von d. Heide u. Hofmann Gefunden	
K	25.0	25.4	24.7
Mo	30.8	29.6	29.3
S	5.1	5.2	5.3
C	11.5	11.4	
N	13.5	13.5	
H	1.3	1.5	

g) $K_3MoOH(SCN)_6,4H_2O$. — 30 g käufliches Ammoniumpolymolybdat und 30 g KOH werden in 150 ccm W. gelöst und gekocht, bis NH_3 völlig entwichen ist; nach dem Erkalten fügt man eine Lsg. von 120 g KSCN in 100 ccm W. und 150 ccm rauchende HCl zu und reduziert 4 Stunden lang an großer glatter Pt-Kathode bei etwa 9 Volt mit max. 2[?] Amp. Die filtrierte tief braunrot gefärbte Lsg. bleibt im Eisschrank über Nacht stehen. Das Filtrat von den rötlichen Kristallen wird nach Zugabe von 20 g KSCN nochmals 4 Stunden elektrolysiert; die filtrierte, nun rein gelbe Lsg. scheidet in der Kälte eine zweite reichliche Kristallisation ab. Einmaliges Waschen beider Kristallisationen mit verd. HCl, Abpressen auf Thonteller. Zur Reinigung wird eine konz. wss. Lsg. des Rohmaterials in der Luftleere bei Zimmertemperatur langsam eingedunstet. Waschen mit W., Trocknen auf Thon an der Luft. — Bernsteingelbe Kristalle. Die Leitfähigkeit entspricht der Annahme, daß in der Lsg. ein dreiwertiges komplexes Anion neben drei Kaliumionen vorhanden ist. Maas u. Sand (*Ber.* **41**, (1908) 1500).

h) $K_3MoOH(SCN)_6,CH_3.COOH$. — Man setzt zu 1 Vol. der konz. Lsg. von Verb. g) $^1/_2$ Vol. 2n. Essigsäure. Die nach starker Kühlung ausgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt, mit $^1/_2$ n. Essigsäure gewaschen und auf Thon abgepreßt. — Reingelbe flächenreiche mit der NH_4-Verb. [s. S. 967] isomorphe Kristalle. Maas u. Sand. Rhombisch bipyramidal; $a:b:c = 0.7124:1:0.6318$. Kombination von m{110}, a{100}, q{011}, k{01$\bar{1}$}, r{101}. Zwillinge nach {01$\bar{1}$}. $(100):(1\bar{1}0) = *35°28'$; $(011):(0\bar{1}1) = *64°34'$; $(110):(011) = 71°57'$; $(110):(\bar{1}01) = 57°17^1/_2'$; $(011):(101) = 50°46'$; $(101):(\bar{1}01) = 83°8'$. Deutlich spaltbar nach m. Die Ätzfiguren beweisen deutlich die Zugehörigkeit zur pyramidalen Klasse. Rosický (*Z. Kryst.* **46**, (1909) 374).

	g) Berechnet	Maas u. Sand Gefunden			h) Berechnet	Maas u. Sand Gefunden
K	18.04	18.10		K	18.38	18.44
Mo	14.75	14.33	14.77	Mo	15.03	14.86
SCN	53.53	53.96		SCN	54.53	54.31
N	12.91	13.14		C	15.03	14.83
H_2O	11.07	10.40		N	13.16	13.32
				H	0.79	1.15

Molybdän und Rubidium.

I. Rubidium, Molybdän und Sauerstoff. A. *Rubidiummolybdate.* a) $Rb_2O.3MoO_3.H_2O$. — 1 Mol. Rb_2CO_3 wird mit 3 Mol. MoO_3 zusammengeschmolzen, die weiße kristallinische Schmelze gepulvert, und der erste wss. Auszug über H_2SO_4 konzentriert. — Feine weiße Nadeln. Muthmann u. Nagel (*Ber.* **31**, (1898) 1836). [Vgl. Verb. b).]

		Muthmann u. Nagel
Rb_2O	29.25	29.12
MoO_3	67.92	67.97
H_2O	2.83	3.09
$Rb_2O.3MoO_3.H_2O$	100.00	100.18

b) $3Rb_2O.7MoO_3.4H_2O$. *Rubidiumparamolybdat.* — Schmilzt man Rb_2CO_3 mit überschüssigem MoO_3, so erstarrt die gelblich gefärbte Schmelze weiß und kristallinisch, löst sich dann vollständig in h. W. und setzt beim Erkalten dünne glänzende 2 bis 3 mm lange sechsseitige gestreifte Prismen ab, die durch Umkristallisieren aus h. W. zu reinigen und zwischen Papier zu pressen sind. — Swl. in k., weit leichter in sd. Wasser. — Verliert beim Glühen 4.81% H_2O, treibt beim Schmelzen mit Na_2CO_3 11.06% CO_2 aus (ber. 4.66 und 11.43). Delafontaine (*Arch. phys. nat.* [2] **30**, (1867) 233). Delafontaine gibt, durch die fehlerhafte Annahme, Rb_2O habe das Mol.-Gew. 282, veranlaßt, die Formel $Rb_2O.3MoO_3.2H_2O$, wofür wohl die obige zu setzen ist. Jörgensen.

c) Rb_2MoO_4. *Normales Rubidiummolybdat.* — Durch Glühen von $2RbFl.MoO_3Fl_2.H_2O$ an der Luft. Piccini (*Z. anorg. Chem.* **1**, (1892) 51).

B. *Rubidiumpermolybdate.* — Verb. a), b), c) auch als *Rubidiumozomolybdate* bezeichnet. — a) $Rb_2O,3MoO_3,MoO_4.4H_2O$. — Bildete sich einmal beim Stehen einer sehr verd. Lsg. von A. a) in 5%igem H_2O_2. — Hellcitronengelbe ziemlich undeutlich ausgebildete Kriställchen. Muthmann u. Nagel.

		Muthmann u. Nagel	
Rb_2O	21.88	22.50	22.09
MoO_3	67.77	67.58	
O	1.88	2.08	
H_2O	8.47	8.32	
$Rb_2O,3MoO_3.MoO_4.4H_2O$	100.00	100.48	

b) $Rb_2O,2MoO_3.MoO_4.3H_2O$. — Aus der Mutterlauge von d) beim Stehen über H_2SO_4. Aus H_2O_2-haltigem W. umkristallisierbar. — Citronengelbe sternförmig gruppierte monokline Nadeln. Verwittert nach längerem Liegen an der Luft unter Wasserverlust. Muthmann u. Nagel. — S. a. bei c).

		Muthmann u. Nagel	
Rb_2O	27.03	27.72	27.44
MoO_3	62.79	62.25	62.54
O	2.33	2.10	2.21
H_2O	7.85	7.40	7.81
$Rb_2O.2MoO_3.MoO_4.3H_2O$	100.00	99.47	100.00

c) $3Rb_2O.5MoO_3.2MoO_4.6H_2O$. — $3Rb_2O.7MoO_3.4H_2O$ wird in 5%igem H_2O_2 gelöst. Die hellgelbe Lsg. gibt beim Eindunsten b), aus der Mutterlauge jedoch kristallisiert nach längerem Stehen über H_2SO_4 c). — Monokline Kristalle. Muthmann u. Nagel.

		Muthmann u. Nagel	
Rb_2O	32.71	32.63	
MoO_3	59.08	58.95	
O	1.88	1.99	2.05
H_2O	6.33	7.25	
$3Rb_2O,5MoO_3,2MoO_4,6H_2O$	100.00	100.82	

d) $3Rb_2O,10MoO_4,14H_2O$. — Etwa 10 g wasserfreies $Rb_2O,3MoO_3$ werden unter Erwärmen mit 30 ccm 25%igem H_2O_2 bis zur vollständigen Lsg. digeriert. Aus der tieforangeroten Fl. scheidet sich in 24 Stunden über H_2SO_4 d) ab, das von der Mutterlauge abfiltriert (s. bei b)), mit abgekühltem A. und Ae. gewaschen und zwischen Fließpapier gepreßt wird. — Amorph, tief gelbrot. Muthmann u. Nagel.

		Muthmann u. Nagel	
Rb_2O	23.15	23.47	23.23
MoO_3	59.75	60.25	
O	6.64	6.69	
H_2O	10.46	10.39	
$3Rb_2O,10MoO_4,14H_2O$	100.00	100.80	

II. Rubidium, Molybdän und Schwefel. *Rubidiummolybdänsulfit.* $2Rb_2O$, $5MoO_3,2SO_2,{}^1/_2H_2O$. — Eine möglichst gesättigte Lsg. der Verb. A,b) wird bei gewöhnlicher Temp. mit SO_2 gesättigt. — Verhalten und Aussehen dem Kaliumsalz entsprechend (s. S. 982). Rosenheim (*Z. anorg. Chem.* **15**, (1897) 180).

	Berechnet	Rosenheim Gefunden (Mittel)
Rb_2O	30.27	30.55
MoO_3	58.58	58.34
SO_2	10.41	10.39

III. Rubidium, Molybdän und Halogene. A. *Rubidiummolybdänoxyfluoride.* a) *Von zweifelhafter Zusammensetzung.* — Die schwach erwärmte Mutterlauge von A,b) erfüllt sich beim Versetzen mit überschüssiger HFl mit feinen seidenglänzenden Nadeln, die aus reinem W. unverändert kristallisierbar sind. — Dem Kaliumtantalfluorid sehr ähnlich. Schmilzt beim Glühen an der Luft zu gelbem Glase, das beim Erkalten weiß und opak erstarrt. Verliert [bei welcher Temp.?] 5.85% [reines?] H_2O. Delafontaine. Die Analyse, aus der Delafontaine, mit Rb_2O fehlerhaft = 282 gesetzt, die Formel $2RbFl,2MoO_2Fl_2,2H_2O$ berechnet, läßt keine Berechnung zu. Jörgensen.

b) $2RbFl,MoO_3Fl_2,H_2O$. *Rubidiumfluoxypermolybdat.* — Eine Lsg. von RbCl (2 Mol.) in H_2O_2 wird in eine Lsg. von MO_3 (1 Mol.) in HFl gegossen. Man löst die aus der gelben Fl. beim Verdampfen auf dem Wasserbad erhaltenen gelben spitzen, meist gruppenweise angeordneten Kristalle in h., eine Spur HFl enthaltendem H_2O_2, kristallisiert die beim Abkühlen ausgeschiedenen Blättchen aus konz. HFl (Lsg. intensiv gelb) und trocknet zwischen Fließpapier. — Gelbe vollständig durchscheinende glänzende monoklin prismatische Kristalle. Isomorph mit dem Kaliumfluoxypermolybdat. Nach Bucca (Aufstellung von Gossner), Groth (*Chem. Kryst.* **1**, (1906) 599): $a:b:c = 1.0260:1:0.9938$: $\beta = 102°15'$. Beobachtete Formen: c{001}, r{101}, ρ{10$\bar{1}$}, q{011}, u{032}. Dünnblätterig nach c. $(001):(011) = *44°9^3/_4'$; $(001):(032) = 55°32'$; $(00\bar{1}):(10\bar{1}) = 49°59'$; $(001):(101) = *38°8'$; $(10\bar{1}):(032) = 68°31'$. Entwickelt bei 100° Wasserdampf von neutraler Rk. ohne Farbenänderung. Beginnt über 150° O zu verlieren und sich allmählich zu entfärben; verwandelt sich beim Glühen an der Luft in Rb_2MoO_4. In k. W. löslicher als die Kaliumverbindung. Die h. gesättigte Lsg. ist dunkelgelb; reduziert, mit H_2SO_4 angesäuert, energisch $KMnO_4$ unter Entw. von Sauerstoff. Piccini (*Z. anorg. Chem.* **1**, (1892) 51).

	Berechnet	Piccini Gefunden	
Rb_2MoO_4	80.88		81.03
Fl	18.62	19.22	
H_2O	4.41		4.32

B. *Rubidiummolybdänchlorid.* $Rb_2MoCl_5.H_2O$. — Aus der Lsg. von $MoCl_3$ durch RbCl. — Rote Kristallkrusten und kristallinisches rotes Pulver. L. in W., fast unl. in A. und Äther. Chilesotti (*Atti dei Linc.* [5] **12** II. 22, 67; *C.-B.* **1903** II, 652).

C. *Rubidiummolybdänoxychloride.* a) $2RbCl,MoOCl_3$. *Bzw. Rubidiummolybdänylchlorid.* — Darst. wie beim Kaliumsalz (S. 987). — Rhombische scheinbar reguläre Otaeder. Grün mit einem Stich ins Gelbliche. Weniger l. als das Kaliumsalz. Nordenskjöld (*Ber.* **34**, (1901) 1572).

	B. Chilesotti Berechnet	Gefunden (Mittel)		C, a) Nordenskjöld Berechnet	Gefunden
Rb	36.91	36.80	Rb	37.11	35.97
Mo	20.75	21.02	Mo	20.85	20.48
Cl	38.34	38.34	Ox.O	1.72	1.89
			Cl	38.56	38.74

b) $RbCl,MoO_2Cl_2,H_2O$. *Bzw. Monorubidiumtrichlormolybdat.* $MoOCl_3(ORb),H_2O$. — Aus der stark chlorwasserstoffsauren Lsg. der Komponenten im Verhältnis 1 : 4 (auch einmal 1 : 8). S. bei c). — Körnige Kristalle. Weinland u. Knöll (*Z. anorg. Chem.* **44**, (1905) 81).

	Berechnet		Weinland u. Knöll Gefunden		
Rb	25.29			25.5	
Mo	28.42	28.8	28.9	28.8	28.7
Cl	31.49	30.9		32.0	30.7

c) $2RbCl,MoO_2Cl_2$. *Bzw. Dirubidiumtetrachlormolybdat.* $MoCl_4(ORb)_2$. — Man bringt 1 Mol. RbCl und 2 Mol. MoO_3 in 20%iger HCl zusammen. [Doch wohl unter Anwendung von $MoO_3,2HCl$?, s. beim Cäsiumsalz, S. 1003. Kieser.] — Sechseckige mehr oder weniger dicke gut begrenzte Tafeln. Verhält sich wie das Cäsiumsalz. Weinland u. Knöll.

		Weinland u. Knöll	
Rb	38.77	39.6	38.7
Mo	21.79	21.3	21.5
O	7.25		
Cl	32.19	31.7	31.7
$MoCl_4(ORb)_2$	100.00		

D. *Rubidiummolybdänoxybromid.* $2RbBr,MoOBr_3$. *Bzw. Dirubidiumpentabrommolybdänit.* $MoBr_3.Br_2Rb,ORb$. — Aus Lsgg., die 1 bis 4 Mol. Mo auf 1 Mol. Rb bei Ggw. schwacher oder starker HBr enthalten. S. bei tetrabrommolybdäniger Säure (S. 948). — Rhombische Pyramiden mit Basis; im durchfallenden Licht teils dunkelrot, teils gelbgrün. Weinland u. Knöll.

	Berechnet	Weinland u. Knöll Gefunden	
Rb	25.03	24.1	25.7
Mo	14.06	13.8	14.2
Br	58.57	58.0	59.1

Molybdän und Cäsium.

I. Cäsium, Molybdän und Sauerstoff. A. *Cäsiummolybdate.* a) *Cäsiumparamolybdat.* — Man kocht die Lsg. von 1 Mol. Cs_2CO_3 mit etwa 2 Mol. Molybdänsäure bis zur Auflösung und engt dann ein. — Wl., scheidet sich schon aus verd. Lsg. kristallinisch ab. Rosenheim (*Z. anorg. Chem.* **15**, (1897) 180).

b) $Cs_2O,4MoO_3$. *Cäsiumtetramolybdat.* α) *Wasserfrei.* — Man schmilzt 1 Mol. Cs_2CO_3 mit 3 Mol. MoO_3 und kocht wiederholt mit W. aus. — Undeutlich kristallisiert. Muthmann u. Nagel (*Ber.* **31**, (1898) 1836).

β) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Die h. wss. Auszüge von α) werden vereinigt und eingedunstet, die entstandenen Kristalle von neuem in h. W. gelöst und über H_2SO_4 eingedunstet. — Kleine, anscheinend quadratische Täfelchen von starker Doppelbrechung. Muthmann u. Nagel.

α)		Muthmann u. Nagel	β)		Muthmann u. Nagel
Cs_2O	32.87	33.25	Cs_2O	31.56	32.08
MoO_3	67.13	66.72	MoO_3	64.43	64.08
			H_2O	4.03	4.39
$Cs_2O,4MoO_3$	100.00	99.97	$Cs_2O,4MoO_3,2H_2O$	100.02	100.55

B. *Cäsiumpermolybdate.* a) $3Cs_2O,7MoO_3,3MoO_4,4H_2O$. — Die von b) abfiltrierte Fl. wird im Exsikkator eingedunstet. Von einem amorphen hellgelben in geringer Menge entstandenen Nd. muß mehrmals abfiltriert werden. — Gelbe, zu unregelmäßigen Haufwerken verwachsene Kristalle mit ziemlich starker Doppelbrechung. Muthmann u. Nagel.

		Muthmann u. Nagel
Cs_2O	35.16	35.28
MoO_3	59.85	59.50
O	2.00	2.06
H_2O	2.99	3.44
$3Cs_2O,7MoO_3,3MoO_4,4H_2O$	100.00	100.28

b) $Cs_2O,4MoO_4,6H_2O$. — Aus der w. Lsg. von A,b) in 25%ig. H_2O_2 zuerst abgeschieden. S. a. unter a). — Orangerot, amorph. Fällt aus einer Lsg. in h. W. bei schnellem Abkühlen unverändert wieder aus. Muthmann u. Nagel.

		Muthmann u. Nagel
Cs_2O	27.38	27.05
MoO_3	55.92	56.63
O	6.21	5.98
H_2O	10.49	10.65
$Cs_2O,4MoO_4,6H_2O$	100.00	100.31

II. Cäsium, Molybdän und Schwefel. A. Cs_2MoS_4. *Normales Cäsiumsulfomolybdat.* — Schöne rote Nadeln ohne grünen Flächenschimmer. Krüss (*Ann.* **225**, (1884) 1).

B. $CsMoS_6$. *Cäsiumhexasulfomoybdat.* — Aus NH_4MoS_6,H_2O durch CsCl. — Lange schwarze Stäbe, fast unl. in Wasser. K. A. Hofmann (*Z. anorg. Chem.* **12**, (1896) 55).

c) *Cäsiummolybdänsulfit.* $2Cs_2O,5MoO_3,2SO_2,6H_2O$. — Eine möglichst gesättigte Lsg. des Caesiumparamolybdats wird bei gewöhnlicher Temp. mit SO_2 gesättigt. — Verhalten und Aussehen wie beim Kaliumsalz (s. S. 982). — Gef. im Mittel 36.89% Cs_2O, 47.53 MoO_3 8.28 SO_2 (ber. 37.11, 47.37, 8.42). Rosenheim (*Z. anorg. Chem.* **15**, (1897) 180).

III. Cäsium, Molybdän und Halogene. A. *Cäsiumfluoxypermolybdat.* $2CsFl, MoO_3Fl_2,H_2O$ (?). — Wie beim Rubidiumsalz. Aus H_2O_2 gelbe Blättchen. — Gef. 51.9% Cs, 20.71 Mo (ber. 52.7, 19.0). Piccini (*Z. anorg. Chem.* **1**, (1892) 51).

B. *Cäsiummolybdänchlorid.* Cs_2MoCl_5,H_2O. — Entsteht in drei ähnlichen roten, mehr oder weniger kristallinischen Formen. L. in W., fast unl. in A. und Äther. Chilesotti (*Atti dei Linc.* [5] **12** II, 22, 67; *C.-B.* **1903** II, 652).

	Berechnet	Chilesotti Gefunden			
Cs	47.71		47.59		
Mo	17.23	17.46	17.39	17.43	
Cl	31.82	(31.12)		31.68	

C. *Cäsiummolybdänoxychloride.* a) $2CsCl,MoOCl_3$. *Bzw. Cäsiummolybdänylchlorid.* — Darst. und Kristallform wie beim Rubidiumsalz (s. S. 1001). Gelblichgrün; wl. Nordenskjöld (*Ber.* **34**, (1901) 1572).

	Berechnet	Nordenskjöld Gefunden
Cs	47.88	46.08
Mo	17.28	17.48
Ox. O	1.45	1.53
Cl	31.95	31.92

b) $CsCl,3MoO_2Cl_2,11H_2O$. *Bzw. saures chloriertes Cäsiumtrimolybdat.* $Mo_6O_{11}Cl_{14},Cs_2O,22H_2O$. — 1. Sind bei c) die Lsgg. genügend an Cs verarmt, so scheidet sich b) aus. — 2. Gelegentlich auch direkt aus Lsgg., die auf 1 Mol. CsCl 8 oder 12 Mol. MoO_3 enthalten; dies scheint von der Konzentration der Chlorwasserstoffsäure und auch von der Temp. abhängig zu sein. S. a. bei d). — Wetzsteinförmige Kristalle und flache trapezförmige Prismen. Äußerst hygroskopisch. Im übrigen Verhalten wie c). Weinland u. Knöll (*Z. anorg. Chem.* **44**, (1905) 81).

	Berechnet		Weinland u. Knöll Gefunden			
Cs	13.79		13.7		13.3	
Mo	29.9	29.4	29.4	29.1	29.1	29.5
Cl	25.77	25.0	25.9	26.2	25.9	25.8

c) $CsCl,MoO_2Cl_2,H_2O$. *Bzw. Monocäsiumtrichlormolybdat.* $MoOCl_3(OCs),H_2O$. — Man bringt 1 Mol. CsCl und 4 oder 8 Mol. MoO_3 in stark chlorwasserstoffsaurer Lsg. zusammen und läßt über H_2SO_4 stehen. S. a. bei b) und d). — Grünlichgelbe große vielflächige hygroskopische Kristalle. Das in der Mutterlauge gelbgrüne Salz färbt sich während des Abtrocknens zwischen Filtrierpapier oberflächlich grün infolge teilweiser Reduktion von Mo^{VI} zu Mo^{V}. (Die oberflächliche Veränderung erleiden alle sauren Salze.) W. zers. unter Abscheidung von Molybdänsäure. Weinland u. Knöll.

		Weinland u. Knöll			
Cs	34.5			34.6	
Mo	24.92	25.5	25.8	25.2	25.7
O	8.3				
Cl	27.61	27.4	27.3	27.7	27.0
H_2O	4.67			5.1	
$CsCl,MoO_2Cl_2,H_2O$	100.00				

d) $2CsCl,MoO_2Cl_2$. *Bzw. Dicäsiumtetrachlormolybdat.* $MoCl_4(OCs)_2$. — Einer Lsg. von 2 oder 1 Mol. $MoO_3,2HCl$ in 15%ig. HCl wird eine wss. Lsg. von 1 Mol. CsCl zugesetzt und über H_2SO_4 stehen gelassen. Sollte hier (sowie bei b) oder c)) sich auch Trichlormolybdänsäure (an ihrer fein prismatischen Form kenntlich) ausscheiden, so wird sie durch ganz schwaches Erwärmen der Lsg. samt den Kristallen beseitigt: die Säure löst sich dabei viel rascher als das saure Salz. — Gelbgrüne

körnige hygroskopische Kristalle. W. zers. unter Abscheidung von weißer hydratischer Molybdänsäure. Weinland u. Knöll.

		Weinland u. Knöll		
Cs	49.63		48.9	
Mo	17.92	19.0	18.7	18.6
O	5.97			
Cl	26.48	26.6	26.8	27.0
$2CsCl,MoO_2Cl_2$	100.00			

D. *Cäsiummolybdänoxybromid.* $2CsBr,MoOBr_3$. *Bzw. Dicäsiumpentabrommolybdänit.* $MoBr_3,Br_2Cs,OCs$. — Man bringt 1 Mol. CsBr und 2 Mol. MoO_3 in schwach oder stark bromwasserstoffsaurer Lsg. zusammen und läßt über H_2SO_4 kristallisieren. S. bei tetrabrommolybdäniger Säure (S. 948). — Im auffallenden Licht schwarz glänzende, im durchfallenden granatrote oktaedrische Kristalle. Weinland u. Knöll.

	Berechnet	Weinland u. Knöll Gefunden	
Cs	34.17	34.2	34.2
Mo	12.37	12.5	
Br	51.41	50.7	51.1

Molybdän und Lithium.

A. *Lithiummolybdate.* a) *Lithiumparamolybdat.* $3Li_2O,7MoO_3,12H_2O$. — Man löst etwa 2 Mol. MoO_3 in der sd. Lsg. von 1 Mol. Li_2CO_3, engt bis zur Sirupdicke ein und läßt über P_2O_5 stehen. — Weiße Nädelchen. Rosenheim (*Z. anorg. Chem.* **15**, (1897) 180). (Vgl. auch b).)

	Berechnet	Rosenheim Gefunden (Mittel)
Li_2O	6.85	6.62
MoO_3	76.71	77.21

b) *Normal.* α) $5Li_2O,5MoO_3,2H_2O$. — 1. Man erhitzt Molybdänsäure mit Li_2CO_3 und W. und läßt das Filtrat verdunsten. Rammelsberg (*Pogg.* **128**, 311; *J. B.* **1866**, 160). Vgl. a). — 2. Man schmilzt MoO_3 und Li_2CO_3 zu gleichen Mol. zusammen. Die sirupdicke wss. Lsg. gibt erst nach einigen Tagen Kristalle. Delafontaine (*Arch. phys. nat.* [2] **30**, (1867) 235). — Luftbeständige, ziemlich ll. Kristallwarzen, Rammelsberg, die aus dünnen kurzen Prismen bestehen. Delafontaine.

			Rammelsberg	Delafontaine
$5Li_2O$	150	16.56		
$5MoO_3$	720	79.47	79.52	
$2H_2O$	36	3.97	4.18	4.05
$5Li_2O,5MoO_3,2H_2O$	906			

β) $3Li_2O,3MoO_3,8H_2O$. — Einmal erhalten durch Kochen eines sauren fast unl. Lithiummolybdats mit wss. Li_2CO_3. — Klare tetraederähnliche, aber monokline oder trikline Kristalle. Zersetzt schmelzendes Na_2CO_3 nicht. — Gef. 21.48% H_2O (ber. 21.62). Delafontaine.

B. *Lithiumsulfomolybdate.* a) Li_2MoS_4(?). — Die wss. Lsg. der Komponenten hinterläßt beim Abdampfen einen braunen Sirup, der langsam zu einer amorphen dunkelroten M. austrocknet. Diese wird beim Erhitzen vollständig in MoS_2 und in durch W. ausziehbares LiS zersetzt. Sie wird an der Luft nicht feucht. Sll. in W. — Es gibt auch eine Verb. mit überschüssigem MoS_3. Berzelius.

b) Li_2MoS_5(?). — Hellgelbes, etwas kristallinisches Pulver, wl. in k., ll. mit roter Farbe in sd. W. Letztere Lsg. hinterläßt beim Abdampfen einen roten extraktartigen Rückstand. Berzelius.

C. *Lithium, Molybdän und Halogene.* a) *Lithiummolybdänoxybromid.* $LiBr,MoOBr_3,4H_2O$. *Bzw. Monolithiumtetrabrommolybdänit.* $MoBr_4(OLi),4H_2O$. — Aus bromwasserstoffsauren Lsgg. von 4 oder 2 Mol. MoO_3 und 1 Mol. LiBr. S. bei Tetrabrommolybdäniger Säure (S. 948). — Dunkelrote, im auffallenden Licht schwarze sehr hygroskopische Nadeln. Weinland u. Knöll (*Z. anorg. Chem.* **44**, (1905) 81).

	Berechnet	Weinland u. Knöll Gefunden		
Li	1.38	1.7	1.3	1.4
Mo	18.80	19.2	19.2	19.1
Br	62.60	62.5	62.3	

b) *Lithiumjodmolybdat.* $Li_2O,2MoO_3,J_2O_5,{}^5/_2H_2O$. — Einer fast sd. Lsg. von 1 Mol. Lithiumjodat [$Li_2J_2O_6$? Kieser] werden 2 Mol. fein gepulvertes $MoO_3,2H_2O$ zugefügt. Nach Filtrieren langsames Abdampfen auf dem Sandbad zu einem sehr kleinen Volumen. — Sehr kleine Kristalle, anscheinend Anhäufungen kleiner Lamellen; wirken stark auf das polarisierte Licht ein. Viel löslicher in W. als das Natrium- oder Ammoniumsalz. Wl. in HNO_3, die es aus seiner wss. Lsg. ausfällt. Chrétien (*Ann. Chim. Phys.* [7] **15**, (1898) 395).

			Chrétien	
Li_2O	4.3			3.95
MoO_3	41.32			41.33
J	47.92		36.78	48.35
O			11.57	
H_2O	6.46			6.42
$Li_2O,2MoO_3,J_2O_5,{}^5/_2H_2O$	100.00			100.05

c) *Lithiumperjodmolybdat.* $5Li_2O,12MoO_3,J_2O_7,xH_2O$. α) *Mit 18 Mol. H_2O.* (*Prismatisches Salz.*) — Aus freier Perjodsäure (1 Mol.), MoO_3 (6 Mol.) und Li_2CO_3 ($2^1/_2$ Mol.) erhält man zuerst α) in warzenförmig gruppierten sehr kleinen prismatischen Kristallen (kristallographisch unbestimmbar), die am Glase Krusten bilden. Blomstrand (*Z. anorg. Chem.* **1**, (1892) 10).

			Blomstrand
$5Li_2O$	150.2	5.85	5.35
$12MoO_3$	1728.0	67.29	67.49
J_2	253.7	9.88	10.05
O_7	112.0	4.36	4.43
$18H_2O$	324.0	12.62	13.01
$5Li_2O,12MoO_3,J_2O_7,18H_2O$	2567.9	100.00	100.33

β) *Mit 30 Mol. H_2O.* (*Rhomboedrisches Salz.*) — Aus der Lsg. bei α) bei weiterer freiwilliger Verdunstung. — Durchsichtige Kristalle. Verwittert weniger leicht als das Natriumsalz. Nach Weibull Romboeder mit einem Polkantenwinkel von 76°11′. Blomstrand.

				Blomstrand	
$5Li_2O$	150.2	5.40		5.83	67.39
$12MoO_3$	1728.0	62.07		61.47	
J_2	253.7	9.11			9.02
O_7	112.0	4.02		32.70	3.99
$30H_2O$	540.0	19.40			19.60
$5Li_2O,12MoO_3,J_2O_7,30H_2O$	2783.9	100.00		100.00	100.00

D. *Lithiummolybdäntartrat.* $Li_2MoO_3,H_4C_4O_6,5H_2O$. — Darst. analog dem Kaliumsalz (S. 993). — Amorph, weiß. Über Messung der Drehung s. das Original. Rosenheim u. Itzig (*Ber.* **33**, 707; *C.-B.* **1900** I, 802). Vgl. a. Gernez (*Compt. rend.* **108**, (1889) 942).

Lufttrocken	Berechnet	Rosenheim u. Itzig Gefunden	
Li_2O	7.58	7.74	7.62
MoO_3	36.37	36.56	36.80

Molybdän und Natrium.

Übersicht: I. *Natrium, Molybdän und Sauerstoff.* A. Natriummolybdate, S. 1006. — B. Natriumpermolybdate. a) $NaMoO_4,3H_2O$, S. 1012. — b) Natriumperoxydpermolybdat, S. 1012. — C. Natriummolybdänbronze, S. 1012. — II. *Ammoniumnatriummolybdate*, S. 1012. — III. *Natrium, Molybdän und Schwefel bzw. Selen.* A. Natriumsulfomolybdate, S. 1013. — B. Natriummolybdänsulfite, S. 1014. — C. Natriummolybdänselenit, S. 1014. — IV. *Natrium, Molybdän und Halogene.* A. Natriummolybdänfluoride, S. 1015. — B. Natriumjodmolybdate, S. 1015. — V. *Natriumphosphormolybdate*, S. 1016. — VI. *Natrium, Molybdän und Kohlenstoff.* A. Natriummolybdänoxalate, S. 1017. — B. Natriummolybdäntartrate, S. 1018. — C. Ammoniumnatriummolybdänoxalat, S. 1018. — VII. *Kaliumnatriummolybdat*, S. 1019.

I. Natrium, Molybdän und Sauerstoff. A. *Natriummolybdate.* a) $Na_2O,10MoO_3$, xH_2O. *α) Mit 7 Mol. H_2O. Oder* $Na_2Mo_{12}O_{37},8H_2O$. — Eine Lsg. von 103 g Na_2MoO_4 in 1 l wird mit HCl oder HNO_3 (2 Mol. auf 1 Mol. Na_2MoO_4) versetzt und in verschlossener Flasche im Thermostaten zwischen 40° und 45° vier Tage lang stehen gelassen. Eindampfen der Mutterlauge bei 50° liefert dieselbe Verb. — Kurze sechsseitige weiße Säulen; fast unl. in h. und k. Wasser. Rosenheim u. Davidsohn (*Z. anorg. Chem.* **37**, (1903) 322).

	Berechnet für $Na_2Mo_{10}O_{31},7H_2O$	$Na_2Mo_{12}O_{37},8H_2O$	Rosenheim u. Davidsohn		
Na_2O	3.80	3.21	3.99	3.93	3.36
MoO_3	88.46	89.35	88.79	88.85	90.39
H_2O	7.74	7.44	7.17	6.99	
$Na_2Mo_{10}O_{31},7H_2O$ oder $Na_2Mo_{12}O_{37},8H_2O$	100.00	100.00			

β) Mit 12 Mol. H_2O. — Man versetzt Na_2MoO_4 mit der zur Sättigung des Na_2O hinreichenden Menge HCl und erwärmt die klare Fl. auf dem Wasserbade. — Weißes Kristallpulver, mit k. W. zu waschen und zwischen Papier zu trocknen. Wl. in Wasser. Ullik (*Ber. Wien. Akad.* [II] **60**, (1869) 310).

			Ullik
Na_2O	62	3.61	3.71
$10MoO_3$	1440	83.82	
$12H_2O$	226	12.57	13.19
$Na_2O,10MoO_3,12H_2O$	1718	100.00	

γ) Mit 21 Mol. H_2O. — Man löst 1. Natiumtrimolybdat oder 2. Na_2CO_3 in der berechneten Menge l. Molybdänsäure. — Schiefe glasglänzende mitunter ziemlich große Prismen, von c, α) durch das äußere Ansehen nicht zu unterscheiden. Ullik. Monoklin. Unvollständige Messung an Kristallen der Kombination des Prismas {110} mit der Basis {001}. (110) : (1$\bar{1}$0) = 57°28′; (110) : (001) = 86°23′; daraus a : b = 1.840 : 1; β = 93°32½′. Zepharowich (*Ber. Wien. Akad.* [II], **58**, (1868) 112). Wird beim Aufbewahren unter Wasserverlust trübe, rissig, wachsglänzend und stearinsäureähnlich. Reichlich l., aber langsam in k. W.; läßt sich leicht umkristallisieren. Ullik.

			Ullik (Mittel) (1)	(2)
Na_2O	62	3.3	3.30	3.38
$10MoO_3$	1440	76.6		
$21H_2O$	478	20.1	20.81	20.64
$Na_2O,10MoO_3,21H_2O$	1880	100.0		

Ullik betrachtet γ) als saures $H_2O,Na_2O,10MoO_3,20H_2O$.

b) *Natriumoktomolybdate.* α) *Normales.* $Na_2O,8MoO_3,xH_2O$. α¹) *Mit 4 Mol. H_2O.* — Versetzt man 1 Mol. von β) mit 1 Mol. wss. Na_2CO_3, so wird letzteres beim Umrühren zers.; α¹) bleibt als weißes Pulver ungelöst. (Analyse 1.) Wendet man 2 Mol. Na_2CO_3 an, so geht ein Teil in Lsg., ein Teil scheidet sich als α¹) ab. (Analyse 2.) Das Filtrat scheidet bei freiwilligem Verdunsten Natriumtrimolybdat ab. Ullik.

α²) *Mit 15 Mol. H_2O.* — Darst., Aussehen und Form wie bei $K_2O,8MoO_3$ $13H_2O$ (s. S. 974). Rosenheim (*Z. anorg. Chem.* **15**, (1897) 180).

α¹) Lufttrocken	Berechnet		Ullik Gefunden (1)	(2)	α²)	Berechnet	Rosenheim Gefunden (Mittel)
Na_2O	68	4.82	4.05	4.37	Na_2O	4.32	4.46
$4H_2O$	72	5.60	6.15	6.13	MoO_3	77.63	77.52

α¹) enthielt wahrscheinlich noch wenig von β), daher der zu niedrige Na_2O-Gehalt. Ullik.

β) *Saures.* $H_2O,Na_2O,16MoO_3,8H_2O$. — Versetzt man Na_2MoO_4 mit überschüssiger konz. HNO_3 und erhitzt zum Sieden, so scheidet sich ein unl. Pulver ab, das beim Waschen mit reinem W. durchs Filter läuft. Nach dem Waschen mit salpetersäurehaltigem W. enthält es nur wenig Natrium. Bucholz. Svanberg u. Struve. Bei Anwendung von ganz reinem Na_2MoO_4 ist der Nd. rein weiß. Ullik. Über sein Verhalten gegen Natriumkarbonat s. α).

Lufttrocken	β) Berechnet		Ullik (Mittel) Gefunden
Na_2O	62	2.45	2.51
$9H_2O$	162	6.41	6.96

c) *Natriumtetramolybdate.* α) *Normales.* $2Na_2O,8MoO_3,xH_2O$. α¹) *Mit 11 Mol. H_2O.* — Man läst die h. konz., nach Darst. (3) von d, β) erhaltene Lsg. tropfenweise auf einer Glasplatte freiwillig verdunsten. — Durchsichtiges amorphes Gummi, gewöhnlich etwas grünlich oder bläulich. Ll. in k. W. In verschlossenen Gefäßen unzersetzt haltbar; trübt sich an der Luft nach längerer Zeit und wird schließlich weiß und undurchsichtig durch B. von d). Verliert beim Erhitzen W., (jedoch hält es, bei 100° getrocknet, noch 5.43% H_2O [für 4 Mol. ber. 5.34] zurück), wird weiß und schmilzt noch vor Rotglut zur gelben Fl., die beim Erkalten strahlig-kristallinisch erstarrt. Bei stärkerer Hitze fängt MoO_3 an sich zu verflüchtigen. Die wss. Lsg. scheidet bei freiwilligem Verdunsten d) ab. Ullik. Läßt man zur Trockne verdunsten, so erhält man anscheinend nur d), ohne erkennbare Molybdänsäure; jedoch zeigt das abgeschiedene Salz d) nur dann die richtige Zus., wenn die Lsg. von c, α¹) nicht ganz bis zur Trockne verdunstet und das Salz mit etwas k. W. gewaschen wurde. Einmal entstand bei Zers. einer größeren Menge von wss. Salz c, α¹), nachdem viel d) abgeschieden und die Fl. abgegossen war, bei weiterem Verdunsten eine durchsichtige amorphe, in k. W. ll. M., die noch unter Rotglut schmolz und beim Erkalten kristallinisch erstarrte. Die wasserfreie Substanz enthielt 8.11% Na_2O (ber. für $Na_2O,5MoO_3$ 7.94). Ullik.

α²) *Mit 12 Mol. H_2O.* — 1. Man versetzt die ziemlich konz. Lsg. von Na_2MoO_4 mit der berechneten Menge HCl, wäscht die sich bald abscheidenden Kristalle mit k. W. und preßt zwischen Papier. Ullik (*Ann.* **144**, (1867) 325). — 2. Man versetzt β) mit 1 Mol. Na_2CO_3, gibt, um die Abscheidung von Natriumtrimolybdat zu verhindern, NaCl-Lsg. hinzu und läßt freiwillig verdunsten. Auch bei Anwendung von 2 Mol. Na_2CO_3 bildet sich nur α²). — Glänzende Krusten von kleinen Kristallen; vollständig homogen. Hält, bei 100° getrocknet, noch 2.56% H_2O (für 2 Mol. ber. 2.78) zurück. Wl. in k. W., ll. in heißem. Ullik (*Ber. Wien. Akad.* [II] **60**, (1869) 314).

Lufttrocken α^1)			Ullik (Mittel)	Lufttrocken α^2)			Ullik 1	2	3
$2Na_2O$	124	8.42	8.88	$2Na_2O$	124	8.31	8.42	8.23	8.64
$8MoO_3$	1152	78.15		$8MoO_3$	1152	77.21			
$11H_2O$	198	13.43	14.08	$12H_2O$	216	14.18	14.97	16.03	15.66
$2Na_2O,8MoO_3,11H_2O$	1474	100.00		$2Na_2O,8MoO_3,12H_2O$	1492	100.00			

Salz 3 war aus β) und 2 Mol. Na_2CO_3 dargestellt. Die letzten beiden Analysen von α^2) beziehen sich auf nicht völlig lufttrockne Substanz. Ullik.

β) *Saures.* $H_2O,Na_2O,8MoO_3,16H_2O$. — Man versetzt wss. Na_2MoO_4 mit der berechneten Menge HCl und läßt freiwillig verdunsten. Sogleich scheidet sich ein Nd. ab, der durch Umrühren wieder verschwindet. — Monokline, besonders unter der Mutterlauge fett- bis glasglänzende Kristalle., Ullik. Unvollständige Messung einer Kombination des Prismas {110} mit der Basis {001}. (110) : (1$\bar{1}$0) = 53° 57½'; (110) : (001) = 87° 16½'; daraus a : b = 1.975 : 1; β = 96° 1'. Zepharowich (*Ber. Wien. Akad.* [II] **58**, (1868) 112). Groth (*Chem. Kryst.* **2**, (1908) 598). Verliert an trockner Luft W., wird undurchsichtig und rissig, fettglänzend, brüchig und erhält das Ansehen geschmolzener Stearinsäure. Hält, bei 100° getrocknet, 4.32, bei 120° noch 1.74% H_2O zurück (für 3 Mol. ber. 4.26; für 1 Mol. 1.46). Zwischen 160° und 180° entweicht H_2O völlig. Schmilzt noch unter Rotglut zur dunkelgelben Fl., die beim Erkalten blättrig kristallinisch erstarrt, fängt aber wenig über dem Schmp. an, MoO_3 abzugeben. Sll. in k. und h. W. Kristallisiert unverändert bei freiwilligem Verdunsten. Ullik (*Ann.* **144**, (1867) 333; *Ber. Wien. Akad.* [II] **60**, (1869) 314). Vgl. auch Darst. (2) von α^2).

			Ullik (Mittel)
Na_2O	62	4.08	4.21
$8MoO_3$	1152	75.79	
$17H_2O$	306	20.13	20.14
$Na_2O,8MoO_3,17H_2O$	1520	100.00	

d) $Na_2O,3MoO_3,xH_2O$. α) *Mit 4 Mol. H_2O.* — Man läßt die h. konz. Lsg. von β) tropfenweise auf eine Glasplatte in trockner und zirkulierender Zimmerluft fallen. — Durchsichtiges sprödes amorphes Gummi. In k. W. leicht und vollständig löslich. — Enthält auf 1 Mol. Na_2O 3 Mol. MoO_3 und 13.56% H_2O (ber. 12.72). Bei 100° enthält es noch 4.13% H_2O (für 1 Mol. ber. 3.52). Ullik.

β) *Mit 7 Mol. H_2O.* — 1. Man versetzt eine konz. Lsg. der Molybdänsäure in Na_2CO_3 tropfenweise mit konz. HNO_3 bis zur stark sauren Rk., wobei sich β) allmählich als voluminöser, aus feinen Nadeln bestehender Nd. abscheidet. Svanberg u. Struve (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **1848** I, 26). — 2. Man behandelt 1 Mol. k. wss. Na_2CO_3 mit etwas mehr als 3 Mol. sehr reiner und nicht stark erhitzt gewesener Molybdänsäure, filtriert und läßt freiwillig verdunsten. — 3. Man trägt Molybdänsäure in sd. Lsg. von Na_2CO_3 oder in die der Salze f) oder h), solange sie sich löst, ein, filtriert und läßt freiwillig verdunsten, wodurch das in der Lsg. vorhandene Tetramolybdat sich unter Abscheidung von d) zersetzt. Ullik. Darst. (3) wird, nur mit Anwendung von NaOH statt Na_2CO_3, schon von Struve (*Bull. Acad. Pétersb.* **12**, (1854) 145) erwähnt. — 4. Man versetzt die Lsg. von f) mit ziemlich überschüssiger Essigsäure und läßt stehen. — 5. Man läßt eine Lsg. von c,β) unter Zusatz 1 oder 2 Mol. Na_2CO_3 freiwillig verdunsten. Ullik.

Bildet immer äußerst feine Nadeln. Gibt bei 100° 17.43% H_2O (für 6 Mol. ber. 17.43) ab, bei 120° fast eben so viel (gef. 17.06). Ullik. Schmilzt beim Glühen und erstarrt beim Erkalten kristallinisch. Das geschmolzene Salz wird durch Wasserstoff, Svanberg u. Struve, oder Zn zu MoO_2 reduziert. Vgl. bei Molybdändioxyd. In k. W. wl., jedoch weit löslicher als das entsprechende Kaliumsalz.

Svanberg u. Struve. 100 T. W. lösen bei 20° 3.878, bei 100° 137 T. von d,β). Über das Verhalten der Lsg. bei schnellem Verdunsten s. α) u. c, α^2).

			Svanberg u. Struve	(2)	Ullik (3)	(4)
Na_2O	62	10.00	10.55	10.11	9.80	10.30
$3MoO_3$	432	69.67				
$7H_2O$	126	20.33	20.31	20.39	20.35	20.63
$Na_2O,3MoO_3,7H_2O$	620	100.00				

γ) *Mit 9 Mol. H_2O.* — S. unter δ).

δ) *Mit 11 Mol. H_2O.* — Man elektrolysiert bei der Darst. von e) länger, bis die Anodenflüssigkeit sauer auf Lackmus reagiert, engt ein und versetzt mit A. bis zur dauernden Trübung. — Glänzende Blättchen. Verliert an der Luft Wasser. Junius (*Z. anorg. Chem.* **46**, (1905) 428).

		Junius		
Na_2O	8.96			
MoO_3	62.42	62.17	62.46	
H_2O	28.62	28.39	28.56	28.53
$Na_2O,3MoO_3,11H_2O$	100.00			

Nach einer etwas abgeänderten Darst. wurde γ) in langen glänzenden Nadeln erhalten; doch lag das Salz vor der Analyse einen Tag an der Luft. Junius.

e) $5Na_2O,12MoO_3,36H_2O$. — Durch Elektrolyse von wss. Na_2MoO_4 (Einzelheiten s. Original) und starkes Einengen der nur noch schwach alkal. auf Lackmus reagierenden Anodenflüssigkeit. — Glasklare Kristalle. Junius.

		Junius			
Na_2O	11.54				
MoO_3	64.33	64.25	64.35		
H_2O	24.13	24.85	24.63	24.19	23.91
$5Na_2O,12MoO_3,36H_2O$	100.00				

f) $3Na_2O,7MoO_3,22H_2O$. — 1. Versetzt man eine Lsg. der Molybdänsäure in NaOH oder Na_2CO_3 nur so lange mit HNO_3, wie der Nd. von d) sich wieder löst und bis die Fl. sauer reagiert, so bilden sich (beim Erkalten, Delafontaine (*Arch. phys. nat.* [2] **23**, (1865) 14)) allmählich große Kristalle. Zenker (*J. prakt. Chem.* **58**, (1853) 490); Gentele (*J. prakt. Chem.* **81**, (1860) 413) fällte eine Alaunlösung mit Na_2MoO_4, löste den Nd. in der eben hinreichenden Menge HNO_3 und ließ freiwillig verdunsten. — 2. Man löst Molybdänsäure in der berechneten Menge Na_2CO_3 (ein kleiner Überschuß schadet nicht) oder man löst d) und Na_2CO_3 zu gleichen Mol. und läßt freiwillig verdunsten. Ullik. — 3. Durch Auflösen von Molybdänsäure in wss. Borax neben Polyboraten und $(NH_4,Na)O,3MoO_3,H_2O$ (S. 1012). Mauro (*Ber.* **14**, (1881) 1379; *Gazz. chim. ital.* **11**, 214; *J. B.* **1881**, 281).

Große farblose glasglänzende monokline prismatische Kristalle. a : b : c = 2.0923 : 1 : 2.0237; β = 103°25′. Kurze rechtwinklige Prismen von a{100} und b{010} mit c{001}, o{111}, ω{11$\bar{1}$}, r{101}, ρ{10$\bar{1}$}. Oft Zwillinge nach a. (100) : (001) = *76°35′; (111) : (1$\bar{1}$1) = 103°48′; (11$\bar{1}$) : (1$\bar{1}\bar{1}$) = *116°28′; (111) : ($\bar{1}$11) = 47°8′; (111) : (100) = *71°30′; (111) : (001) = 60°42′; (111) : (11$\bar{1}$) = 48°52′; (101) : (100) = 52°55′; (10$\bar{1}$) : (100) = 39°3′. Unvollkommen spaltbar nach a. Zenker. Groth (*Chem. Kryst.* **2**, (1908) 604). — Nach Delafontaine sind die bei freiwilligem Verdunsten gebildeten Kristalle fast opak, nach Ullik, wenigstens nach (2), vollständig durchsichtig. Nach dem Trocknen zwischen Papier bei niederer Zimmertemp. haltbar; verwittert schon bei mäßig erhöhter Temp., besonders leicht nach Berührung mit der Hand. Zenker. Verwittert an der Luft, Gentele, unter Verlust von 8.96% H_2O (für 8 Mol. ber. 9.06), Ullik, schnell an trockner Luft, Delafontaine, an der es (neben H_2SO_4) 12.75% H_2O (ber. für 11 Mol. 12.45) verliert. Gentele. Verliert bei 100° 23.33% H_2O,

Zenker, 24.06 Ullik (für 21 Mol. ber. 23.84); das letzte Mol. H_2O entweicht erst bei viel höherer Temp., Zenker, gegen 200°, Delafontaine, bei 120° bis 130°. Ullik. — Schmilzt beim Erwärmen leicht im Kristallwasser, wird dann trübe und backt zu einer stellenweise sich bläuenden Masse zusammen, schmilzt hierauf leicht wieder zur klaren gelben Fl., die beim Erkalten ausgezeichnet kristallinisch, oft in großen Nadeln, erstarrt. Die Schmelze zergeht in W. zu lauter einzelnen Nadeln; fast unl. in k. W., leichter l. in h. W. Diese Lsg. liefert beim Verdunsten wieder große Kristalle. — Weniger ll. in k., außerordentlich ll. in h. W., daraus unverändert kristallisierbar. — Die Lsg. reagiert sauer. Säuren fällen daraus weißen voluminösen Nd. Zenker. Vgl. d). Enthält kein durch Basen vertretbares Wasser. Behandelt man 1 Mol. des Salzes mit 1, 2, 3 Mol. Na_2CO_3, so wird eine entsprechende Menge in normales Salz verwandelt, das Übrige kristallisiert unverändert. Ullik.

			Zenker (Mittel)	Delafontaine	Gentele	Ullik (Mittel)
$3Na_2O$	186	11.7	11.87		12.34	11.67
$7MoO_3$	1008	63.4			61.37	
$22H_2O$	396	24.9	24.97	25.11	26.35	25.10
$3Na_2O,7MoO_3,22H_2O$	1590	100.0			100.06	

Zenker gab die Formel $4Na_2O,9MoO_3,28H_2O$, Delafontaine machte obige Formel wahrscheinlich. Gentele gibt die Formel $Na_2O,2MoO_3,7H_2O$; es unterliegt aber wohl keinem Zweifel, daß sein Salz mit f) identisch ist.

g) $Na_2O,2MoO_3$. α) *Wasserfrei.* — 1. Die Schmelze von 1 Mol. Na_2CO_3 mit 2 MoO_3 erstarrt beim Erkalten weiß und kristallinisch und zergeht beim Zerdrücken unter W. zu kleinen Nadeln, Svanberg u. Struve, von wasserfreiem Salz. Ullik. — 2. Trägt man in eben schmelzendes $NaNO_3$ 1 Mol. MoO_3 ein, so wird nur die Hälfte des $NaNO_3$ zersetzt; beim Erkalten bilden sich kleine Nadeln, die beim Behandeln mit W. seidenglänzend zurückbleiben. Ullik. — 3. Entsteht beim Kristallisieren aus der schm. Mischung von MoO_3 und Na_2MoO_4 als einzige Verb. Groschuff (*Z. anorg. Chem.* **58**, (1908) 113). Schm. bei schwacher Rotglut zum gelblichen Öl, das beim Erkalten kristallinisch erstarrt. Svanberg u. Struve. Ullik. Ist im Schmelzfluß gegen geschm. $NaNO_3$ beständig und nicht in seine Komponenten dissoziiert. Groschuff. Wl. in k. W., erst nach längerer Digestion in h. Wasser. Svanberg u. Struve. Ullik.

			Ullik (Mittel) (1)	(2)
Na_2O	62	17.71	18.24	18.00
$2MoO_3$	288	82.29		
$Na_2O,2MoO_3$	350	100.00		

β) *Mit 1 Mol. H_2O.* — Die Lsg. von α) in h. W. setzt, auch stark eingedampft, weder in der Hitze noch nach dreitägigem Stehen Kristalle ab; bei weiterem Eindampfen auf dem Wasserbade scheidet sich aus der sirupdicken Fl. eine weiße Kristallmasse ab. Sie ist mit wenig W. zu waschen, wobei jedoch viel Salz gelöst wird, zwischen Papier zu pressen und bei 80° zu trocknen. — Vierseitige Prismen, ll. in W.; wl. in W. nach dem Glühen, wobei das Salz schmilzt und gelblich weiß erstarrt. Svanberg u. Struve.

Bei 80°			Svanberg u. Struve
Na_2O	62	16.85	17.80
$2MoO_3$	288	78.26	
H_2O	18	4.89	4.65
$Na_2O,2MoO_3,H_2O$	368	100.00	

h) Na_2MoO_4. *Normales Natriummolybdat.* α) *Wasserfrei.* — 1. Durch Zusammenschmelzen von MoO_3 mit Na_2CO_3 zu gleichen Mol. Die Schmelze

erstarrt neben H_2SO_4 kristallinisch. Svanberg u. Struve. — 2. Das durch Glühen von β) erhaltene Salz schmilzt ziemlich schwer und erstarrt beim Erkalten zu einer weißen trüben nicht kristallinischen Masse. Zenker. Gentele. — Ll. in Wasser. Svanberg u. Struve. Zenker. Kapillaritätskonstante = 232. Traube (*Ber.* **1891**, 3074; *J. B.* **1891**, 178). Kommt in vier Modifikationen vor, Boeke (*Z. anorg. Chem.* **50**, (1906) 359) und zeigt drei thermisch wahrnehmbare Umwandlungspunkte. Groschuff. Eine sehr geringe Menge Na_2SO_4 erniedrigt die Umwandlungstemperatur der γ- in die δ-Modifikation (431°) erheblich. Die mol. Umwandlungswärme des Na_2MoO_4 ist (auf etwa 20% genau) 3330 Kal. Das würde eine mol. Depression der Umwandlungstemperatur von 2.98° ergeben, während etwa 600° gefunden wird (aus den geringsten Zusätzen). Auch Na_2WO_4 erniedrigt die Umwandlungstemperatur anormal. Boeke (*Z. physik. Chem.* **56**, 686; *C.-B.* **1906** II, 1598). Unterss. über die Systeme $Na_2MoO_4-Na_2SO_4$, $Na_2MoO_4-Na_2WO_4$ und $Na_2SO_4-Na_2MoO_4-Na_2WO_4$ bei Boeke (*Z. anorg. Chem.* **50**, (1906) 355).

			Zenker (2)	Gentele (2)
Na_2O	62	30.1	30.7	
MoO_3	144	69.9		68.09
Na_2MoO_4	206	100.0		

β) *Wasserhaltig.* — Na_2MoO_4 bildet ein bis + 10° stabiles Dekahydrat von dem Aussehen des Glaubersalzes. Zwischen 10° und 11° geht es in das Dihydrat über, das auch bei 100° noch neben seiner Lsg. beständig ist, im Trockenschrank aber bei derselben Temp. H_2O leicht vollständig abgibt. Funk (*Ber.* **33**, (1900) 3698; *C.-B.* **1901** I, 294).

β[1]) *Mit 2 Mol. H_2O.* — 1. Man löst α) (Darst. (1)) in W., dampft zur Kristallisation ein, wäscht mit wenig W., trocknet zwischen Papier, dann 24 Stunden neben CaO und H_2SO_4. Svanberg u. Struve. — 2. Man setzt zu einer Lsg. von f) überschüssiges NaOH und dampft zum Sirup ein; allmählich gesteht das Ganze zum Magma perlglänzender Schüppchen. Zenker. — 3. Man läßt β[2]) in der Kälte verwittern. Gentele (*J. prakt. Chem.* **81**, (1860) 413). — 4. Man neutralisiert NaOH mit Molybdänsäure (nach Brandes erfordern 70.37 T. Molybdänsäure 29.63 NaOH) und läßt freiwilllig verdunsten. Dabei kriechen Krusten an den Gefäßwänden hinauf, während Schuppen von β[1]) sich zu Boden setzen. Delafontaine. — 5. Man sättigt die Säure oder ein säurereicheres Salz mit Na_2CO_3. — 6. Schießt bei B. von f) aus säurereichen Salzen aus der Mutterlauge an. Ullik (*Ann.* **144**, (1867) 211). — Ziemlich spitze kleine Rhomboeder. Svanberg u. Struve. Perlglänzende Schüppchen, Zenker, Gentele, Delafontaine, Ullik; nur ausnahmsweise mit bloßem Auge erkennbare rektanguläre oder rhombische Blättchen, Delafontaine, oder bei freiwilligem Verdunsten größerer Mengen Lsg. deutliche schief rhombische Tafeln von ausgezeichnetem Perlglanz, dem entsprechenden Wolframsalz wahrscheinlich isomorph. Ullik. — Schmilzt leicht und erstarrt kristallinisch, Svanberg u. Struve; schmilzt schwer und erstarrt nicht kristallinisch. Zenker. Verliert bei 100° H_2O völlig. Treibt beim Schmelzen aus Na_2CO_3 kein CO_2 aus. Delafontaine. Die Lsg. reagiert alkalisch. Zenker. Vgl. Darst. (4) u. (5). — S. a. bei α).

			Svanberg u. Struve	Delafontaine (Mittel)	Ullik (Mittel)
Na_2O	62	25.62	25.79		25.81
MoO_3	144	59.50			
$2H_2O$	36	14.88	15.01	15.24	14.88
$Na_2MoO_4.2H_2O$	242	100.00			

β^2) *Mit 10 Mol.* H_2O. — Man versetzt Molybdänsäure unter Erwärmen mit Na_2CO_3, solange noch Aufbrausen stattfindet, und läßt das konz. Filtrat zwischen 0° und 6° kristallisieren. — Langgestreckte streifige Säulen, ganz von dem Ansehen des Glaubersalzes. Auch von der Fl. getrennt, bei 0° bis 6° haltbar; bei etwas höherer Temp. verwittern die Kristalle unter Verlust von 40.24% H_2O (für 8 Mol. ber. 37.31), beim Glühen verlieren sie noch 8.77%. [Gentele hat, wohl durch Druckfehler, 18.77 (ber. 9.33).] Im ganzen verlieren sie beim Glühen 47.04% H_2O (ber. 46.63). In der Stubenwärme wird das Salz trübe und schmierig. In verschlossenem Gefäße zerfließt es allmählich und setzt dann rhombische perlglänzende Blättchen von β^1) ab. Gentele. — Delafontaine konnte β^2) nicht darstellen. — S. a. bei α).

B. *Natriumpermolybdate.* a) $NaMoO_4,3H_2O$. — Eine Lsg. von Natriumdimolybdat in H_2O_2 wird in trockner Luftleere verdampft. Kristalle bilden sich nur in einer sehr sirupösen Mutterlauge, die außer dem Permolybdat etwas Natriummolybdat, von der Zers. herrührend, enthält. — Gelbe prismatische, leicht verwitternde Kristalle. Beginnt gegen 80° in seinem Kristallwasser zu einer gelben Fl. zu schmelzen; gegen 200° entwickelt die teigige M. unter Spratzen Blasen von O. Der Rückstand ist weißes $Na_2O,2MoO_3$. Sll. in W. Unl. in A., der es aus seiner wss. Lsg. fällt unter B. einer übersättigten alkoh. Lsg. (s. beim entsprechenden Ammoniumsalz, S. 919). Péchard (*Ann. Chim. Phys.* [6] **28**, (1893) 537).

				Péchard	
Na_2O	62	13.08	13.1	13	12.92
$2MoO_3$	288	60.76	60.6	60.9	
O	16	3.37	3.5	3.1	3.4
$6H_2O$	108	22.79	23	22.5	
$NaMoO_4,3H_2O$	474	100.00	100.2	99.5	

b) *Natriumperoxydpermolybdat.* — Setzt sich nach Zusatz von A. zu der Lsg. ab, die durch die Wrkg. von NaOH (3 Mol.) und H_2O_2 auf $NaMoO_4$ (1 Mol.) entsteht. S. bei K_2O_2,MoO_4,H_2O_2 (S. 978). — Gelbes Öl, das sich schon bei —10° zersetzt; konnte deshalb nicht analysiert werden. Melikoff u. Pissarjewsky (*Ber.* **31**, (1898) 632).

C. *Natriummolybdänbronze.* $Na_2Mo_5O_{15}$. — Die durch Zusammenschmelzen von 10 g Na_2MoO_4 und 3.2 g MoO_3 erhaltene Verb. $3Na_2O,7MoO_3$ wird mit dem Gebläse in einem Platintiegel geschmolzen und mit 8.5 Amp. bei 4.9 Volt elektrolysiert. Die an der Kathode schnell abgeschiedenen Kristalle werden mit sd. Wasser und verd. HCl gereinigt. — Quadratische Säulen. Unter W. indigoblaue metallglänzende Nadeln, die beim Trocknen etwas stumpfer und dunkelblau werden. L. in HNO_3, Königswasser, Alkalien; unl. in HCl und H_2SO_4. — Gef. 6.0% Na, 62.7 Mo. Stavenhagen u. Engels (*Ber.* **28**, (1895) 2280).

II. Ammoniumnatriummolybdate. a) $(NH_4,Na)O,3MoO_3,H_2O$. — Entsteht beim Kochen einer Lsg. von Borax mit dem gleichen Gew. $3(NH_4)_2O,7MoO_3$, $4H_2O$ reichlich. — Weißer voluminöser käsiger Nd. Wl. in k. W., mehr in h. W.; scheidet sich aus seiner Lsg. nach einigen Tagen wieder unverändert aus. U. Mk. zarte durchsichtige nadelförmige Kristalle, die bei 110° nichts verlieren. Nach dem Schmelzen erstarrt der Nd. faserig-kristallinisch oder er bildet kleine Nadeln, der Molybdänsäure an Glanz ähnlich. — Vgl. a. $3Na_2O,7MoO_3,22H_2O$ (S. 1009). Mauro (*Ber.* **14**, 1379; *Gazz. chim. ital.* **11**, 214; *J. B.* **1881**, 281).

			Mauro (Mittel)
$(NH_4)_2O$	52	5.13	5.06
Na_2O	62	6.11	6.19
$6MoO_3$	864	85.21	84.79
$2H_2O$	36	3.55	3.87
$(NH_4)_2O,Na_2O,6MoO_3,2H_2O$	1014	100.00	99.91

b) *Von zweifelhafter Zusammensetzung.* — Beim Behandeln einer ammoniakhaltigen Lsg. von MoO_3 in NaOH mit HNO_3 erhielt Delafontaine (*Arch. phys. nat.* [2] **23**, (1865) 21) bei verschiedenen Darstellungen zwei Salze, welche gleichzeitig Na_2O, $(NH_4)_2O$, MoO_3 und H_2O enthielten.

b[1]) $7(NH_4)_2O,3Na_2O,25MoO_3,30H_2O$(?) — Kleine monokline Prismen. (110):(1$\bar{1}$0) = 57°; (100) : (001) = etwa 88°. Verliert bei 100° 11.35% H_2O (für $30H_2O$ ber. 11.27), beim Glühen 18.44% H_2O und NH_3 (ber. 18.88). Treibt beim Schmelzen mit Natriumkarbonat 21.12% CO_2 aus (ber. 20.21). Enthält etwa 7.8% $(NH_4)_2O$ (ber. 7.60). Delafontaine.

b[2]) $7(NH_4)_2O,2Na_2O,21MoO_3,15H_2O$(?) — Kleine stark gestreifte, vielleicht rhombische, vielleicht monokline Prismen von 53°, ll. in h. W., daraus anscheinend unverändert kristallisierend. Verliert beim Glühen 16.88% H_2O und NH_3; treibt beim Schmelzen mit Natriumkarbonat 22.65% CO_2 aus (ber. 16.76 u. 22.11). Delafontaine.

III. Natrium, Molybdän und Schwefel bzw. Selen. A. *Natriumsulfomolybdate.*

a) $Na_2S,2MoS_3$(?) — Wie die Kaliumverbindung. Löst sich langsam in Wasser. Berzelius.

b) Na_2MoS_4. — Man sättigt wss. Na_2MoO_4 mit H_2S und engt ein. — Die ganze M. verwandelt sich in kleine körnige dunkelrote Kristalle; bisweilen erhält man durch Abkühlung feine Nadeln, die nach dem Trocknen auf Papier bei auffallendem Lichte grün erscheinen. Wird durch Glühen zersetzt wie die Kaliumverbindung, jedoch fast völlig. Wird durch wiederholtes Auflösen in W. und Abdampfen durch erzeugtes Na_2MoO_4 hellrot und strahlig. Wird aus der wss. Lsg. nicht oder sehr wenig durch A. gefällt. Berzelius.

c) Na_2MoS_5. — Wird wie die entsprechende Verb. des Kaliums dargestellt. — Rotgelbes Pulver, wl. in k., ll. in sd. Wasser. Berzelius.

d) $NaHMo_2O_4S_3$. *Primäres Natriumpyrodisulfomolybdat.* — 1. Durch Einw. von NaSH auf eine warme konz. Lsg. von $3Na_2O,7MoO_3,22H_2O$. — 2. Durch Einw. von verd. NaOH auf das Ammoniumsalz (s. S. 926). — Im feuchten Zustand und nach (2) hellgelbes amorphes Pulver, trocken fast von derselben Farbe wie die Ammoniumverbindung. Verhalten ähnlich dieser, nur leichter l. in W. Aus der Lsg. scheidet H_2SO_4 nur einen Teil des Mo als MoS_3 ab. Krüss (*Ann.* **225**, (1884) 1).

e) Na_2MoO_3S. *Natriummonosulfomolybdat.* — 5 g MoO_3, das durch mehrfache Sublimation gereinigt ist, werden mit 1.227 g wasserfreiem Na_2CO_3 geschmolzen, bis CO_2 völlig entwichen und die Schmelze gleichmäßig gelb ist. Das so entstandene $Na_2O,3MoO_3$ wird nach dem Erkalten fein gepulvert und unter Schütteln allmählich in frisch bereitetes NaSH von 20° bis 30° bis zur völligen Lsg. eingetragen. Die Fl. wird mit etwa 250 ccm absol. A. versetzt, die entstehende goldgelbe Lsg. von dem rotgelben Öl am Boden getrennt und auskristallisieren gelassen. Man wäscht mit A., Ae., CS_2, Ae., A. und trocknet im Luftbad bei etwa 100°. — Blaßgelb, ziemlich hygroskopisch. Ll. in W. goldgelb. Gibt mit Essigsäure eine grüne Lsg., mit konz. H_2SO_4 sofort eine tiefblaue, die sich, einige Zeit erwärmt, grün färbt. Wird durch $(NH_4)_2S$ allmählich vollständig in Na_2MoS_4 übergeführt. Die Lsg. gibt mit l. Baryumsalzen einen gelben körnigen Nd. (unl. in W., A., Ae.), mit Zinksalzen einen gelblichweißen, mit Cuprisalzen einen gelbgrünen. Krüss.

d) Bei 100° im N-Strom		Krüss (Mittel)	e)		Krüss (Mittel)
Na	6.12	6.04	Na	20.72	20.93
Mo	51.07	51.02	Mo	43.24	43.16
O	14.89		O	21.62	
S	25.53	25.50	S	14.42	14.51
H_2O	2.39	2.30			
$NaHMo_2O_4S_3$	100.00		Na_2MoO_3S	100.00	

B. *Natriummolybdänsulfite.* a) $4Na_2O,10MoO_3,3SO_2,xH_2O$. α) *Mit 12 Mol. H_2O.* — Man sättigt wss. $3Na_2O,7MoO_3,22H_2O$ mit SO_2 und verdunstet die blau gewordene Fl. in der Luftleere. — Blättchen. Péchard (*Compt. rend.* **116**, (1893) 1441).

				Péchard	
$4Na_2O$	248	11.8	11.5		
$10MoO_3$	1440	68.7	69	68.5	
$3SO_2$	192	9.2	9.1	9.3	9
$12H_2O$	216	10.3	10.4	10.2	10.2
$4Na_2O,10MoO_3,3SO_2,12H_2O$	2096	100.0	100.0		

β) *Mit 16 Mol. H_2O.* — Aus der Mutterlauge von α). — Farblose oktaedrische Kristalle. Verwittert sehr leicht. Péchard.

				Péchard	
$4Na_2O$	248	11.5	12		
$10MoO_3$	1440	66.4	66.5		
$3SO_2$	192	8.8	9	9.1	8.9
$16H_2O$	288	13.3	12.5	13.1	13.8
$4Na_2O,10MoO_3,3SO_2,16H_2O$	2168	100.0	100.0		

b) $2Na_2O,5MoO_3,2SO_2,8H_2O$. — Man sättigt eine konz. Lsg. von $5Na_2O$, $12MoO_3,38H_2O$ mit SO_2 und engt die durch teilweise Reduktion etwas blau gefärbte Lsg. zur Sirupdicke ein. Im letzten Anschuß geringe Beimischung von $NaHSO_3$. Bei Zusatz von SO_2 unzersetzt umkristallisierbar. — Große farblose (öfter durch eingeschlossene Mutterlauge blau gefärbte) Kristalle. Verwittert bald beim trockenen Aufbewahren und gibt SO_2 ab. Zersetzt sich in der Mutterlauge nach einiger Zeit. Beim Auflösen entweicht SO_2. Rosenheim (*Z. anorg. Chem.* **7**, (1894) 176; **15**, (1897) 180). S. a. bei a,β).

	Berechnet	Rosenheim Gefunden (Mittel)
Na_2O	11.11	10.96
MoO_3	64.52	64.28
SO_2	11.47	11.21

Zuerst gab Rosenheim die Formel $9Na_2O,20MoO_3,8SO_2,37H_2O$ an.

C. *Natriummolybdänselenit.* $4Na_2O,10MoO_3,3SeO_2,15H_2O$. — Ein Gemisch von saurem Natriummolybdat und SeO_2 gibt beim Verdampfen in trockner Luftleere eine sirupöse übersättigte Fl., die durch Reiben der Glaswand zu einer aus Nadeln gebildeten kristallinischen M. erstarrt, die von der Mutterlauge nicht zu trennen ist. Man löst die M. in W. und verdampft die klare Fl. von neuem. — Oktaedrische, sehr leicht verwitternde Kristalle. Beim Aufbewahren blau durch oberflächliche Reduktion. Verliert bei 110° sein Kristallwasser; die Schmelze entwickelt unter Rotglut SeO_2. Ll. in W.; A. fällt die Verb. in kleinen farblosen Kristallen. Péchard (*Compt. rend.* **117**, (1893) 104).

				Péchard	
$4Na_2O$	248	10.82	11	10.3	10.5
$10MoO_3$	1440	62.86	63	62.9	63
$3SeO_2$	333	14.54	14.3	15	
$15HO_2$	270	11.78	11.6	11.6	
$4Na_2O,10MoO_3,3SeO_2,15H_2O$	2291	100.00	99.9	99.8	

IV. Natrium, Molybdän und Halogene. A. *Natriummolybdänfluoride.* a) *NaFl mit $MoFl_3$.* — Leichter l. als die Kaliumverb. Setzt sich beim Abdampfen als rosenrotes Kristallmehl ab. BERZELIUS.

b) *Natriummolybdänoxyfluorid.* $2(2NaFl,MoO_2Fl_2),H_2O$. — Verhält sich wie das Ammoniumsalz. BERZELIUS. — Behandelt man Na_2MoO_4 mit wenig überschüssiger HFl und läßt kristallisieren, so bilden sich Krusten von durchsichtigen Körnern. — Verliert beim Erhitzen in verschlossenem Gefäß nur W.; an der Luft erhitzt wird es zuerst grau und opak, schmilzt dann bei Rotglut und gibt ein gelbes Glas, das nach mehreren Stunden zu Na_2MoO_4 (gef. 79.91%; ber. 79.54) wird, das beim Erkalten erstarrt, ohne, wie das Kaliumsalz, zu Pulver zu zerfallen. DELAFONTAINE (*Arch. phys. nat.* [2] **30**, (1867) 246).

			DELAFONTAINE
$2Na_2O$	124	23.94	24.05
2Mo	192	37.07	37.24
2O	32	6.18	
8Fl	152	29.34	
H_2O	18	3.47	3.49
$2(2NaFl,MoO_2Fl_2),H_2O$	518	100.00	

B. *Natriumjodmolybdate.* a) $Na_2O,2MoO_3,J_2O_5,xH_2O$. α) *Mit 1 Mol. H_2O.* — Der sehr verd. sd. Lsg. von 1 Mol. Natriumjodat [$Na_2J_2O_6$? KIESER] werden 2 Mol. gewöhnlicher Molybdänsäure zugefügt; man kocht eine Stunde lang unter zeitweiligem Zusatz von W., filtriert und kühlt ab. Das auf dem Filter gebliebene kristallisierte Prod. löst man in viel W. und filtriert, um etwas unl. Molybdänsäure zu entfernen. — Lange sternförmig gruppierte Nadeln, die stark auf das polarisierte Licht einwirken. Wl. in W., löslicher in mit HNO_3 angesäuertem. CHRÉTIEN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **15**, (1898) 395).

		CHRÉTIEN
Na_2O	8.83	8.85
MoO_3	41.02	41.12
J_2O_5	47.58	47.45
H_2O	2.57	2.49
$Na_2O,2MoO_3,J_2O_5,H_2O$	100.00	99.91

β) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Darst. und Eigenschaften wie beim Ammoniumsalz (s. S. 952). Leitfähigkeit ($^1/_2$ Mol.):

v	32	64	128	256	512	1024
μ (Mittel)	166.7	193.4	212.5	223.9	232.2	241.8

ROSENHEIM u. LIEBKNECHT (*Ann.* **308**, (1899) 48).

			ROSENHEIM u. LIEBKNECHT	
Na_2O	62.10	8.63	9.36	9.22
$2MoO_3$	288	40.01	39.55	
J_2O_5	333.70	46.36	46.24	46.21
$2H_2O$	36.04	5.01		
$Na_2O,2MoO_3,J_2O_5,2H_2O$	719.84	100.01		

b) $5Na_2O,12MoO_3,J_2O_7,xH_2O$. *Natriumhexamolybdänperjodat.* — Gewöhnliches Natriumperjodat (10 T.) wird mit MoO_3 (32 T.) und zuletzt Na_2CO_3 (4 T.) unter W. (120 T.) erhitzt.. Die gehörig verdampfte Lsg. gibt α) und β) nebeneinander, α) besonders nach abermaligem Lösen in w. W. Beide Formen können leicht voneinander abgesondert werden. BLOMSTRAND (*Z. anorg. Chem.* **1**, (1892) 10).

α) *Mit 26 Mol. H_2O.* (*Asymmetrisches Salz.*) — Durchsichtige etwas gelbliche Tafeln. Triklin. BLOMSTRAND. Nach WEIBULL a : b : c = 1.0557 : 1 : 1.1072. α = 127°57′; β = 60°51′; γ = 79°37′. Beobachtete Formen: a{100}, b{010}, p{110}, c{001}, q{011}, r{$\bar{1}$01}, o{$\bar{1}$11}. (100) : (010) = *100°0′; (100) : (110) = *59°19′; ($\bar{1}$01) : (001) = 51°9′;

$(\bar{1}01) : (\bar{1}10) = *46^0 56'$; $(\bar{1}01) : (011) = 80^0 54'$; $(\bar{1}00) : (\bar{1}11) = 56^0 45'$; $(\bar{1}01) : (\bar{1}11) = 61^0 56'$. Trotz gewisser Analogien ist dieses Salz mit dem Kaliumsalz nicht isomorph.

			Blomstrand	
$5Na_2O$	310	10.80	10.99	10.90
$12MoO_3$	1728	60.17	59.08	59.17
2J	253.7	8.83	8.62	9.07
7O	112	3.90	3.82	3.97
$26H_2O$	468	16.30	16.57	16.89
$5Na_2O,12MoO_3,J_2O_7,26H_2O$	2871.7	100.00	99.08	100.00

β) *Mit 34 Mol. H_2O. (Rhomboedrisches Salz.)* — Nach Weibull Rhomboeder mit einem Polkantenwinkel von 75°11′. Bis zu 1 cm lang. Wird an der Luft bald unter Verwitterung rein weiß und undurchsichtig. Ll. in Wasser. Blomstrand. Leitfähigkeitsbestimmung und Messung der Überführungszahlen s. bei Rosenheim u. Liebknecht (a. a. O., 64).

			Blomstrand	
$5Na_2O$	310	10.28	10.32	67.89
$12MoO_3$	1728	57.30	57.53	
2J	253.7	8.41	8.39	8.45
7O	112	3.72	3.70	3.73
$34H_2O$	612	20.29	20.06	20.02
$5Na_2O,12MoO_3,J_2O_7,34H_2O$	3015.7	100.00	100.00	100.09

γ) *Wässerige Lösung.* — Baryumchlorid fällt sogleich mkr. Kristalle in dünnen Prismen; Strontiumchlorid gibt erst nach einiger Zeit kristallinischen Absatz, Calciumchlorid keinen schwerer löslichen. Bleizucker gibt eine starke, anscheinend amorphe, Silbersalz deutlich kristallinische Fällung. Manganochlorid und Zinkchlorid geben nach einiger Zeit eine kristallinische Salzkruste, besonders im letzteren Fall mit etwas flockigem Nd. gemischt. Ammoniak gibt bei vorsichtigem Zusatz kristallinische Fällung. HNO_3 und Chlorwasserstoffsäure bewirken keine sichtbare Veränderung. Blomstrand.

c) $2(NH_4)_2O,Na_2O,2MoO_3,J_2O_7,10H_2O$. *Ammoniumnatriummonomolybdänperjodat.* — Man versetzt die konz. Lsg. des Natriumhexasalzes (s. S. 1015) mit (tropfenweise unter Vermeidung eines unnötigen Überschusses) NH_3. Durch Wiederauflösen in der Wärme sind die Kristalle zu vergrößern. — Triklin, öfters federförmig aggregierte Kristalle. Nach Weibull: $a : b : c = 0.6953 : 1 : 0.8662$; $\alpha = 97^0 7'$; $\beta = 75^0 30'$; $\gamma = 80^0 36'$. Beobachtete Formen: a{100}, b{010}, c{001}, p{110}, q{011}, o{$\bar{1}$11}. $(100) : (110) = *52^0 35'$; $(100) : (010) = *101^0 41'$; $(010) : (011) = *55^0 33'$; $(011) : (001) = 44^0 16'$; $(010) : (\bar{1}11) = *52^0 32'$; $(\bar{1}00) : (\bar{1}11) = *59^0 34'$; $(\bar{1}11) : (011) = 35^0 39'$; $(110) : (011) = 58^0 4'$. Wl. in k. Wasser. Blomstrand.

			Blomstrand	
Na_2O	62	6.20	6.86	
$2MoO_3$	282	28.81	28.20	
2J	253.7	25.38	25.53	
7O	112	11.20	11.27	
$2(NH_4)_2O$	104	10.40	28.13	10.19
$10H_2O$	180	18.01		
$2(NH_4)_2O,Na_2O,2MoO_3,J_2O_7,10H_2O$	999.7	100.00	99.99	

V. Natriumphosphormolybdate. A. *Allein.* a) $5Na_2O,48MoO_3,2P_2O_5,100$ (oder 111)H_2O. — Aus einer über H_2SO_4 stark eingeengten Lsg. von 1 Mol. Na_2HPO_4 und etwa 10 Mol. MoO_3 scheiden sich Gemische von teils luftbeständigen, teils verwitternden Kristallen (a) und b, α) aus; fraktioniert zu kristallisieren. (S. a. $3Na_2O$, $18MoO_3,P_2O_5,25H_2O$ auf S. 1017.) — Rhomboedrisch. KNO_3 und NH_4NO_3 färben gelb. Friedheim (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 275).

				Friedheim	
$5Na_2O$	310	3.33	3.44	3.27	
$48MoO_3$	6912	74.28	74.10		
$2P_2O_5$	284	3.05	3.09	3.18	3.16
$100H_2O$	1800	19.34	19.37	19.29	19.31
$5Na_2O,48MoO_3,2P_2O_5,100H_2O$	9306	100.00	100.00		

			Friedheim	
$5Na_2O$	310	3.26	3.27	
$48MoO_3$	6912	72.72	72.50	
$2P_2O_5$	284	2.98	3.01	
$111H_2O$	1998	21.02	21.22	20.94
$5Na_2O,48MoO_3,2P_2O_5,111H_2O$	9504	99.98	100.00	

b) $3Na_2O,18MoO_3,P_2O_5,xH_2O$. *α) Mit 25 Mol. H_2O.* — Darst. bei a). — Prismatisch ausgebildete Kristalle, in denen ein Teil des Alkalis durch W. ersetzt erscheint. Bleibt durch KNO_3 und NH_4NO_3 klar. Friedheim.

			Friedheim	
$3Na_2O$	186	5.52	5.00	5.03
$18MoO_3$	2592	76.91	76.99	76.90
P_2O_5	142	4.21	4.27	4.33
$25H_2O$	450	13.35	14.74	13.74
$3Na_2O,18MoO_3,P_2O_5,25H_2O$	3370	99.99	100.00	100.00

β) *Mit 26 Mol. H_2O.* — Die durch Absättigen von Na_3PO_4 mit MoO_3 erhaltene gelbe Lsg. wird konzentriert. — Gelbe Rhomboeder. Friedheim.

			Friedheim	
$3Na_2O$	186	5.49	5.59	
$18MoO_3$	2592	76.50	76.44	
P_2O_5	142	4.19	4.16	
$26H_2O$	468	13.81	13.78	13.84
$3Na_2O,18MoO_3,P_2O_5,26H_2O$	3388	99.99	99.97	

c) *Natriumphosphordekamolybdat.* — L. in W. und HNO_3. Die Lsg., die durch Erwärmen des Ammoniumsalzes mit Na_2CO_3 bis zur Lsg., Verdampfen zur Trockne, Glühen, Befeuchten mit HNO_3, nochmaliges Glühen, Erwärmen mit W. unter Zusatz von HNO_3 bis zur stark sauren Rk. dargestellt ist, dient zur Auffindung des NH_3 und der Alkaloide. Sonnenschein (*Ann.* **104**, 45; *J. B.* **1857**, 499).

d) $3Na_2O.5MoO_3,P_2O_5,14H_2O$. — Wie das Kaliumsalz darstellbar. Debray. Rhombisch bipyramidal; a : b : c = 0.7966 : 1 : 1.0726. Beobachtete Formen: m{110}, n{120}, s{102}, q{011}, a{100}. (110) : ($1\bar{1}0$) = *77°5′; (120) : ($\bar{1}20$) = 64°14′; (102) : ($\bar{1}02$) = 67°54′; (102) : (110) = *64°6′; (102) : (011) = 55°33′; (011) : (120) = 51°43′. Vollkommen spaltbar nach s. Dufet (*Bull. soc. franç. minér.* **24**, 118; *C.-B.* **1901** II, 87). Groth (*Chem. Kryst.* **2**, (1908) 870).

B. *Ammoniumnatriumphosphormolybdat.* — Man behandelt Ammoniumphosphordekamolybdat mit verd. Lsg. von Natriumacetat, in der es sich völlig löst, und engt ein, wobei die Lsg. plötzlich zum Magma glänzender Kristalle gesteht. Mit A. zu waschen. — Feine asbestähnliche Nadeln. Schmilzt beim Glühen und erstarrt gelb und kristallinisch. Nicht in A., aber in viel sd. W. mit saurer Rk. löslich. Säuren scheiden, besonders beim Erwärmen, einen gelben Nd. ab. Enthält, bei 100° getrocknet, 3.23% $(NH_4)_2O$, 9.35 Na_2O, 82.69 MoO_3, 2.73 P_2O_5, 4.05 H_2O, woraus Seligsohn (*J. prakt. Chem.* **67**, (1856) 474) die Formel $6(NH_4)_2O$, $15Na_2O,60MoO_3,2P_2O_5,18H_2O$ berechnet.

VI. Natrium, Molybdän und Kohlenstoff. A. *Natriummolybdänoxalate.* a) $Na_2O,2MoO_3,C_2O_3,6H_2O$. — Eine sd. Lsg. von 25 g $Na_2C_2O_4$ wird mit Molybdänsäure abgesättigt, vom Überschuß abfiltriert und auf dem Wasserbad eingeengt. — Mikrokristallinisches weißes Salz. Konstitution: $NaO.MoO_2.CO_2—CO_2.MoO_2.ONa$. Rosenheim u. Itzig (*Z. anorg. Chem.* **21**, (1899) 15).

		Rosenheim u. Itzig	
$Na_2Mo_2O_7$	66.04	66.32	66.33
C_2O_3	13.50	13.70	13.69
H_2O	20.46		
$Na_2Mo_2O_7,C_2O_3,6H_2O$	100.00		

b) Na_2O,MoO_3,C_2O_3,xH_2O. *α) Mit 3 Mol. H_2O.* — Man versetzt eine sd. Lsg. von 25 g $Na_2C_2O_4$ mit der auf 1 Mol. ber. Menge MoO_3, engt fast bis zur Sirupkonsistenz ein und stellt über H_2SO_4. — Weiße ineinander verwachsene Nadeln, ll. in W. Konstitution: $(CO_2)_2.MoO.(ONa)_2$. Rosenheim u. Itzig.

		Rosenheim u. Itzig	
Na_2MoO_4	62.05	62.55	62.73
C_2O_3	21.69	21.15	21.68
H_2O	16.26		
$Na_2MoO_4,C_2O_3,3H_2O$	100.00		

β) *Mit 5 Mol. H_2O.* — Durch Sättigen der Molybdänoxalsäure mit NaOH, wobei Methylorange als Indikator benutzt wird, und Eindampfen zur sirupösen Fl. — Farblose Kristalle. Péchard (*Compt. rend.* **108**, 1052; *C.-B.* **1889** II, 70).

			Péchard
2Na	46	12.5	13
MoO_3	144	39	40
C_2O_4	88	23.9	23
$5H_2O$	90	25.6	25
$Na_2O,MoO_3,C_2O_3,5H_2O$	368	100.0	101

B. *Natriummolybdäntartrate.* a) $Na_2MoO_2,2H_4C_4O_6,3H_2O$. — Aus der konz. Lsg. von MoO_3 in sd. Lsg. von Natriumbitartrat durch A. Gereinigt durch mehrmaliges Lösen in W. und Fällen mit A. — Kristallinisches Pulver. Zers. sich am Licht oder bei 90° unter Bräunung; das Kristallwasser entweicht schon in trockner Luftleere. Ll. in W., wl. in verd. A. Die wss. Lsg. wird bei anhaltendem Kochen blau (Reduktion der Molybdänsäure), durch Mineralsäuren oder Alkalien zersetzt. Henderson u. Barr (*J. Chem. Soc.* **69**, 1451; *J. B.* **1896**, 803).

b) $2NaMoO_3,H_4C_4O_6$. *Bzw.* $H_4C_4O_6(MoO_2.ONa)_2$. *Natriumdimolybdänyltartrat.* — Kocht man 1 Mol. MoO_3 mit Na_2MoO_4 und fügt 1 Mol. Weinsäure hinzu, so kann man in der Lsg. das Bestehen dieser Verb. annehmen. — Die enorm große Molekulardrehung erleidet durch den Einfluß sowohl der Temp. als auch zunehmender Verdünnung eine außerordentlich starke Abnahme. [Weiteres s. Original.] Grossmann u. Pötter (*Ber.* **38**, (1905) 3874).

c) $Na_2MoO_3,H_4C_4O_6,xH_2O$. α) *Mit zweifelhaftem Wassergehalt.* — 1. Fügt man Na_2MoO_4 in steigenden Mengen zu Weinsäure, so ist das Maximum der Drehung erreicht, wenn auf 1 Mol. $H_6C_4O_6$ 1 Mol. Na_2MoO_4 kommt. — 2. Durch Lösen von MoO_3 in neutraler Natriumtartrat-Lsg. — 3. Aus 1 Mol. $Na_2O,2MoO_3$ und 2 Mol. $NaH_5C_4O_6$. — Über spez. Drehung s. Original. Mit steigender Verdünnung und Temp. tritt ein sehr erheblicher hydrolytischer Zerfall der komplexen Anionen in Bimolybdat und Bitartrat ein. Grossmann u. Pötter.

β) *Mit 5 Mol. H_2O.* — Aus Natriumbimolybdat und Natriumbitartrat analog dem Kaliumsalz. — Weiß, amorph. Für das spez. Drehungsvermögen gilt das beim K-Salz (S. 993) Angeführte. Es stimmt beim Na-Salz für die entsprechende Konz. innerhalb der Versuchsfehler mit dem Maximum überein, das Gernez (*Compt. rend.* **104**, (1887) 783) bei der Einw. von Natriummolybdat auf Weinsäure-Lsg. beobachtete. Rosenheim u. Itzig (*Ber.* **33**, 707; *C.-B.* **1900** I, 802). — S. ferner Itzig (*Ber.* **34**, (1901) 1372) und **35**, (1902) 690).

a)	Berechnet	Henderson u. Barr Gefunden	c, β) Lufttrocken	Berechnet	Rosenheim u. Itzig Gefunden	
Mo	18.32	17.76	Na_2O	14.49	14.94	14.60
H_2O	10.30	10.52	MoO_3	33.62	33.43	33.74

C. *Ammoniumnatriummolybdänoxalat.* $(NH_4)_2O,Na_2O,2MoO_3,2C_2O_3,4H_2O$. — Durch Einw. von 1 Mol. $NH_4HC_2O_4$ auf die Schmelze von 1 Mol. Na_2O, $2MoO_3$. — Große glänzende Prismen. Rosenheim (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 366). Farblose durchsichtige nach der Vertikale gestreckte Tafeln nach der Querfläche. Monoklin prismatisch; $a:b:c = 0.6748:1:0.5600$ $\beta = 94°48'$. Beobachtete Formen: a{100}, b{011}, c{00$\bar{1}$}, m{110}, q{01$\bar{1}$}. $(110):(1\bar{1}0) = 67°50'$; $(110):(100) = *33°55'$; $(110):(011) = *70°55'$; $(001):(100) = 86°12'$; $(001):(011) = *29°10'$; $(011):$

(100) = 85°49′. Unvollkommen spaltbar nach b. Ziemlich starke Doppelbrechung. Sachs (*Z. Kryst.* **34**, 162; *C.-B.* **1901** I, 872). Konstitution: $NaO{=}MoO_2.CO_2{=}CO_2.NH_4,2H_2O$. Rosenheim.

			Rosenheim	
$(NH_4)_2O$	52	8.58	8.54	
Na_2O	62	10.03	10.45	
$2MoO_3$	288	46.60	46.30	
$2C_2O_3$	144	23.30	23.45	23.40
$4H_2O$	72	11.49		
$(NH_4)_2O,Na_2O,2MoO_3,2C_2O_3,4H_2O$	618	100.00		

VII. Kaliumnatriummolybdat. $K_2O,2Na_2O,3MoO_3,14H_2O$. — 1. Man rührt Kaliumtrimolybdat mit W. an, erwärmt und neutralisiert mit Na_2CO_3. Versetzt man 1 Mol. Natriumtrimolybdat mit 2 Mol. K_2CO_3, so kristallisiert zuerst VII., dann K_2MoO_4. — 2. Man schmilzt MoO_3 mit einem Gemenge von K_2CO_3 und Na_2CO_3, löst in W. und läßt kristallisieren. Ullik. — Dihexagonal bipyramidal, a : c = 1 : 1.2839. Beobachtete Formen: m{10$\bar{1}$0}, c{0001}, o{10$\bar{1}$1}. (10$\bar{1}$1) : (0001) = *56°0′; (10$\bar{1}$1) : (01$\bar{1}$1) = 48°58′. Marignac (*Arch. phys. nat.* [2] **23**, (1865) 8); Groth (*Chem. Kryst.* **2**, (1908) 370). Verliert unter 100° H_2O völlig. Schmilzt unter Rotglut und erstarrt weiß, strahlig-kristallinisch. Delafontaine. Ullik. Treibt aus Na_2CO_3 beim Schmelzen kein CO_2 aus. Delafontaine. In k. W. sll., noch leichter in h., Delafontaine, Ullik; die Lsg. reagiert alkal. Auch das geschmolzene Salz ist ll. in Wasser. Ullik.

			Delafontaine	Ullik (Mittel)
K_2O	94.2	10.44		10.22
$2Na_2O$	124	13.75		14.00
$3MoO_3$	432	47.88		
$14H_2O$	252	27.93	27.22	28.15
$K_2O,2Na_2O,3MoO_3,14H_2O$	902.2	100.00		

Delafontaine, welcher das Na_2O übersah, gab die Formel $K_2O,MoO_3,5H_2O$ an.

Molybdän und Baryum.

I. Baryum, Molybdän und Sauerstoff. A. *Baryummolybdate.* a) $BaO,9MoO_3,4H_2O$. — Beim Behandeln von $BaMoO_4$ mit verd. HNO_3. Aus einigen der folgenden Verbb. und HCl oder HNO_3 entstehen sehr viele verschiedene, bald l., bald unl., aber immer kristallinische Salze. — Kleine sechsseitige zugespitzte Prismen, in k., h. und HNO_3-haltigem W. unl., durch H_2SO_4 oder durch ein Gemisch von H_2SO_4 mit HNO_3 oder HCl höchst unvollkommen zersetzbar. Svanberg u. Struve (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **1848** I, 36).

Bei 100°			Svanberg u. Struve
BaO	153.2	10.07	10.00
$9MoO_3$	1296	85.20	
$4H_2O$	72	4.73	5.03
$BaO,9MoO_3,4H_2O$	1521.2	100.00	

b) $H_2O,BaO,8MoO_3,17H_2O$. *Saures Baryumtetramolybdat.* — 1. Man trägt in die gelinde erwärmte Lsg. der l. Molybdänsäure $BaCO_3$, solange es sich darin auflöst, ein, filtriert, wenn sich ein unl. Salz abzuscheiden beginnt, und läßt die Lsg. stehen. — 2. Man versetzt das wss. Natriumsalz mit 1 Mol. Baryumchlorid und läßt stehen. — 3. Man tropft zu wss. Lsg. von Molybdänsäure $BaCl_2$ bis zur bleibenden Fällung und filtriert. So enthält es immer etwas $BaCl_2$. — Glasglänzende schiefe Prismen. Verliert bei vorsichtigem Erhitzen bis nahe zur Rotglut das W., fängt bei beginnender Rotglut an zu schmelzen, gibt

aber hierbei schon Molybdänsäuredämpfe ab. K. W. wirkt nicht, h. scheint zu zersetzen, indem ein kleiner T. sich löst, während der Rest als schweres Kristallpulver ungelöst bleibt. Ullik (*Ann.* **144**, (1867) 336; *Ber. Wien. Akad.* [II] **60**, (1869) 321).

			Ullik (1)	Ullik (2)	(3)
BaO	153.2	9.40	9.47	9.42	10.14
$8MoO_3$	1152	70.71			
$18H_2O$	324	19.89	20.25	20.40	19.64
$BaO,8MoO_3,18H_2O$	1629.2	100.00			

c) $BaO,3MoO_3,3H_2O$. — $BaCl_2$ fällt wss. $K_2O,3MoO_3$ weiß und flockig. — Der in reinem W. etwas l. Nd. wird nach dem Auswaschen und Trocknen spröde und hornartig, verliert beim Glühen W., schmilzt und erstarrt beim Erkalten gelb und kristallinisch. Svanberg u. Struve.

Bei 100°?			Svanberg u. Struve
BaO	153.2	23.97	22.95
$3MoO_3$	432	67.58	
$3H_2O$	54	8.45	8.41
$BaO,3MoO_3,3H_2O$	639.2	100.00	

d) $5BaO,12MoO_3,xH_2O$. *Oder* $3BaO,7MoO_3,yH_2O$. *Baryumparamolybdate.* α) $5BaO,12MoO_3,10H_2O$. — Eine sd. Lsg. von $BaCl_2$ wird mit einer h. Lsg. von Natriumparamolybdat versetzt und gekocht. Absaugen in der Wärme und Trocknen durch weiteres Durchsaugen von Luft. Junius (*Z. anorg. Chem.* **46**, (1905) 428).

		Junius	
BaO	28.62		
MoO_3	64.64	64.27	64.40
H_2O	6.74	6.94	6.85
$5BaO,12MoO_3,10H_2O$	100.00		

β) $3BaO,7MoO_3,9H_2O$. — Man fällt das gewöhnliche Ammoniummolybdat durch $BaCl_2$. — Flockiger Nd., der sich beim Waschen erheblich löst. Verliert beim Glühen H_2O mit wenig NH_3, schmilzt dann und erstarrt beim Erkalten kristallinisch. — Trägt man unter stetigem Umrühren trocknes $3K_2O,7MoO_3$, $4H_2O$ in verd. Lsg. von $BaCl_2$ ein, so entsteht eine flockige Fällung aus mkr. sechsseitigen Tafeln. Allmählich sinkt sie jedoch unter B. zweier Salze zusammen. Das eine ist amorph, das andere besteht aus mkr. sechsseitigen Prismen. Svanberg u. Struve.

Bei 100°?			Svanberg u. Struve
3BaO	459.6	28.20	26.71
$7MoO_3$	1008	61.86	
$9H_2O$	162	9.94	9.09
$3BaO,7MoO_3,9H_2O$	1629.6	100.00	

Svanberg u. Struve geben die Formel $2BaO,5MoO_3,6H_2O$, die besser mit der Analyse übereinstimmt (ber. 27.01% BaO, 9.52 H_2O) als obige, die nach Delafontaines Ansicht von dieser Reihe Molybdate berechnet ist. Indes ist die Verb. nicht kristallinisch und die analytische Methode nicht ganz zuverlässig. Jörgensen.

γ) $3BaO,7MoO_3,12H_2O$. *Oder* $5BaO,12MoO_3,20H_2O$. — In einer Lsg. von $BaCl_2$ erzeugt Natriumparamolybdat einen sich in überschüssigem $BaCl_2$ wieder lösenden Nd. In dieser Lsg. bildet sich nach einiger Zeit ein flockig-weißer Nd. von γ), der abgesaugt und zwischen Fließpapier getrocknet wird. Junius.

	$3BaO,7MoO_3,12H_2O$	$5BaO,12MoO_3,20H_2O$	Junius	
BaO	27.27	26.81	26.79	
MoO_3	59.90	60.57	61.20	60.66
H_2O	12.83	12.62	12.56	12.50
$3BaO,7MoO_3,12H_2O$ oder $5BaO,12MoO_3,20H_2O$	100.00	100.00		

e) *Basisches Baryummolybdat* (?). — Aus der Lsg. von f) in verd. HNO_3 fällt NH_3 ein auch beim Glühen weiß bleibendes, in verd. HCl oder HNO_3 l. Pulver, das nach dem Trocknen bei 80° 64.72% BaO, 30.39 MoO_3, 4.89 H_2O enthält (ber. 65.41, 30.75, 3.84). Heine (*J. prakt. Chem.* **9**, (1836) 204). — Svanberg u. Struve erhielten so f).

f) $BaMoO_4$. *Normales.* — 1. Man fällt $(NH_4)_2MoO_4$ oder mit viel NH_3 versetztes $3(NH_4)_2O,7MoO_3,4H_2O$ mit $BaCl_2$ in nicht ganz hinreichender Menge und wäscht mit k. W. bei möglichstem Luftabschluß. Enthält so immer Spuren NH_4. Svanberg u. Struve (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **1848** I, 36). — 2. Beim Zusammenschmelzen von 2 T. [normalem?] Natriummolybdat, 6 T. $BaCl_2$ und 4 T. NaCl. H. Schultze (*Darst. kryst. Molybdänverbb.*, Göttingen **1862**, 20; *J. B.* **1863**, 217). — Feines Kristallpulver, das beim Glühen durch die reduzierende Wirkung des NH_3 blaugrün wird, ohne zu schmelzen. Wasserfrei. Wl. in Wasser. Svanberg u. Struve. Nach (2) weißes Kristallpulver; bei Anwendung von nur 2 T. NaCl deutliche ziemlich große tetragonale, oftmals zu langen Nadeln zusammengewachsene Pyramiden. Schultze. Über Isomorphismus von Erdalkalimolybdaten mit den entsprechenden Sulfaten, Selenaten, Chromaten, Wolframaten s. Retgers (*Z. physik. Chem.* 8, 6; *J. B.* **1891**, 12). $D.^{17.5}$ 4.6589 $D.^{19.5}$ 4.6483. Clarke u. Marsh (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **14**, 281; *J. B.* **1877**, 44). — S. a. Smith u. Bradbury (*Ber.* **24**, (1891) 2930).

			Svanberg u. Struve (1)		Schultze (2)
BaO	153.2	51.55	50.13	51.00	51.93
MoO_3	144	48.45			
$BaMoO_4$	297.2	100.00			

Svanberg u. Struve's Analysen sind nach Abzug von 1.62% $(NH_4)_2O$ berechnet.

B. *Baryumpermolybdat.* $Ba(MoO_4)_2,2H_2O$. — 1. Durch Auflösen von $BaO,2MoO_3$ in H_2O_2. — 2. Durch Erwärmen der Lsg. des Ammoniumsalzes (s. S. 919) mit $BaCl_2$ auf 80°. — Gelbes kristallinisches Pulver; u. Mk. Oktaeder, die auf das polarisierte Licht wirken. Durch Erhitzen weiß unter Abgabe von H_2O und O und B. von Baryumbimolybdat. Péchard (*Ann. Chim. Phys.* [6] **28**, (1893) 537).

			Péchard	
BaO	153	31.03	31.11	30.97
$2MoO_3$	288	58.42	58.35	58.62
O	16	3.25	3.3	3.31
$2H_2O$	36	7.3	7.28	7.09
$Ba(MoO_4)_2,2H_2O$	493	100.00	100.04	99.99

C. $8BaO,19MoO_3,2H_2O_2,13H_2O$. — Eine Lsg. von $18MoO_3,14NH_3,3H_2O_2$, $18H_2O$ (s. S. 913) wird tropfenweise so lange mit $BaCl_2$ versetzt unter gleichzeitig starkem Umrühren, bis eben eine bleibende Trübung entsteht, und dann schnell mit viel W. verdünnt. — Schwach gelblich gefärbte, stark lichtbrechende, radialfaserig angeordnete Nadeln; zweiachsig, monosymmetrisch. Baerwald (*Dissert., Berlin* **1885**).

		Baerwald
BaO	28.74	28.47
MoO_3	64.18	64.46
H_2O_2	1.59	1.58
H_2O	5.49	5.48
$8BaO,19MoO_3,2H_2O_2,13H_2O$	100.00	99.99

II. Baryum, Molybdän und Schwefel bzw. Selen. A. *Baryumsulfomolybdate.* a) $BaS,3MoS_3$. — Man kocht BaS_2 mit W. und überschüssigem MoS_3, filtriert sd. in ein h. Gefäß und läßt erkalten. — Braunrote glänzende Kristalle, die auf Papier zu einem glänzenden rotgelben Mehl zerfallen, beim gelinden Erhitzen unter Wasserverlust rot werden; nicht durch konz. k. HCl, aber

leichter durch verd. unter Entw. von H_2S und Fällung von MoS_3 zersetzbar. BERZELIUS.

b) $BaMoS_4$. — Die von a) abgegossene Mutterlauge gibt beim Abdampfen noch einige Kristalle und trocknet dann zu einer dunkelroten durchscheinenden nicht kristallinischen M. von b) ein. BERZELIUS.

c) $BaMoS_5$. — Die entsprechende Kaliumverbindung erzeugt mit $BaCl_2$ einen gelbroten Nd., der nicht durch verd. HCl zersetzt wird, und sich nicht in kochendem W. löst, aber dadurch zinnoberrot und dichter wird. BERZELIUS.

B. *Baryummolybdänsulfit.* $2BaO,5MoO_3,2SO_2,10H_2O$. — Durch Umsetzung einer mit SO_2 abgesättigten Lsg. des Natriummolybdats mit kalt gesättigter Lsg. von $BaCl_2$ und langsame Kristallisation über H_2SO_4. — Prismatische Kristalle. ROSENHEIM (*Z. anorg. Chem.* **15**, (1897) 180).

	Berechnet	ROSENHEIM Gefunden (Mittel)
BaO	22.94	23.05
MoO_3	53.98	53.86
SO_2	9.59	9.84

C. *Baryummolybdänselenit.* — Man versetzt w. Lsgg. der Salze des NH_4, K oder Na (S. 929, 983, 1014) mit $BaCl_2$ und läßt erkalten. — Nadeln, l. in w. W. und in HCl, letztere im Überschuß zers. jedoch. Enthält 3 Mol. Kristallwasser. PÉCHARD (*Compt. rend.* **117**, (1893) 104).

III. Baryumjodmolybdat. $BaO,2MoO_3,J_2O_5,2H_2O$. — Viel sd. HNO_3-haltiges W. wird mit Natriumjodmolybdat gesättigt, dann überschüssiges $Ba(NO_3)_2$ zugefügt und erkalten gelassen. — Schwammige, wohl aus äußerst dünnen Nadeln bestehende M. Wirkt auf das polarisierte Licht sehr stark ein. Ll. in Wasser. CHRÉTIEN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **15**, (1898) 395).

IV. Baryum, Molybdän und Phosphor. A. *Baryumphosphorosomolybdat.* $BaO,Mo_7O_{20},3H_3PO_2,12H_2O$. — $Mo_5O_8,7H_3PO_2,3H_2O$ (s. S. 954) wird mit W. gekocht und mit wss. $BaCl_2$ tropfenweise so lange versetzt, wie sich der Nd. noch vermehrt. Waschen mit möglichst wenig W., Absaugen und auf Thon über H_2SO_4 und $CaCl_2$ Trocknen. — Dunkelblau. Über 150° zersetzt. Ll. in W. und in wss. $BaCl_2$. — S. a. bei $Mo_5O_{13},8H_3PO_2,H_2O$, S. 954. MAWROW (*Z. anorg. Chem.* **29**, (1902) 156).

III.		CHRÉTIEN	IV.	Berechnet	MAWROW Gefunden (Mittel)
BaO	18.86	18.94			
MoO_3	35.51	35.59	BaO	9.80	9.77
J_2O_5	41.19	41.2	H_3PO_2	12.70	11.96
H_2O	4.44	4.51	Mo	43.10	42.94
$BaO,2MoO_3,J_2O_5,2H_2O$	100.00	100.24	H_2O	13.85	13.52

Durch Verbrennung gef. 2.1% H (ber. 2.10). MAWROW.

B. *Baryumphosphormolybdate.* a) $3BaO,24MoO_3,P_2O_5,xH_2O$. — Eine konz. Lsg. der rohen Phosphormolybdänsäure (s. S. 955) wird mit überschüssiger h. gesättigter Lsg. von $BaCl_2$ vermischt. Die Kristalle werden mit eiskaltem W. gewaschen und zweimal aus h., einen Tropfen HNO_3 enthaltendem W. umkristallisiert. — Hellgelbe Oktaeder. Wird beim Liegen an der Luft unter Verlust des Kristallwassers undurchsichtig. Verliert bei beginnender Rotglut sämtliches W. ohne zu schmelzen. Ziemlich l. in k. W., sll. in h. W. Die Lsg. wird durch NH_4Cl unter Entfärbung gefällt. — Gef. im Mittel: 2.90BaO : 24.04MoO_3 : 1P_2O_5. KEHRMANN (*Z. anorg. Chem.* **7**, (1894) 406).

b) $4BaO,14MoO_3,3P_2O_5,55H_2O$. *Bzw.* $BaO,Ba_3(PO_3)_6,14MoO_3,55H_2O$. *Baryumhexametaphosphormolybdat.* — Beim Auflösen des aus einer Lsg. von

geschmolzenem Phosphorsalz und $BaCl_2$ erhaltenen Nd. von Baryumhexametaphosphat in überschüssiger Lsg. von $6(NH_4)_2O.14MoO_3$. — Farblose spitze Kristalle. Gibbs (*Proc. Am. Acad.* **21**, 117; *J. B.* **1885**, 535).

			Gibbs
4BaO	612	15.13	14.84
$14MoO_3$	2016	49.86	50.02
$3P_2O_5$	426	10.53	10.83
$55H_2O$	990	24.48	24.31
$4BaO,14MoO_3,3P_2O_5,55H_2O$	4044	100.00	100.00

c) *Ammoniumbaryumphosphormolybdat.* — Löst man Ammoniumphosphordekamolybdat in NH_3, so fällt zugesetztes $BaCl_2$ einen weißen Nd., der bei Säurezusatz gelb wird und 1.72 % $(NH_4)_2O$, 50.32 BaO, 46.77 MoO_3, 1.09 P_2O_5 enthält. Svanberg u. Struve. — In dem durch längeres Kochen von Ammoniumphosphordekamolybdat mit Baryumacetat und Waschen mit A. erhaltenen weißen, bei 100° getrockneten Nd., der durch Säuren gelb wird, fand Seligsohn (*J. prakt. Chem.* **67**, (1856) 478) 1.75 % $(NH_4)_2O$, 50.51 BaO, 46.18 MoO_3, 1.57 P_2O_5, woraus er die Formel $3(NH_4)_2O.30BaO.30MoO_3.P_2O_5$ berechnete.

V. Baryum, Molybdän und Kohlenstoff. *Baryummolybdänoxalate.* a) $BaO,Mo_2O_5.2C_2O_3.5H_2O$. *Bzw.* $(MoO)_2(OH)_6(C_2O_4)_2H_2Ba.H_2O$. *Baryumoxalomolybdit.* — 1. Durch doppelte Umsetzung des Ammonium- oder Kaliumsalzes (s. S. 966 u. S. 993) mit $BaCl_2$. — 2. Wie das Kaliumsalz unter Ersatz des K_2CO_3 durch eine verd., schwach HCl-saure Lsg. von $BaCl_2$ in geringem Überschuß. — 3. Durch Fällen der Lsg. von Ammoniummolybdänylchlorid (s. S. 944) mit $BaCl_2$ in Ggw. von freier Oxalsäure. — Granatrote, in W. wl. Kristalle. Verliert kein H_2O in der Luftleere; erst bei 110° bis 115° im Trockenschrank beginnt H_2O zu entweichen. Bailhache (*Compt. rend.* **135**, (1902) 862; *C.-B.* **1903** I, 16).

b) $BaO,MoO_3.C_2O_3$. *α) Wasserfrei.* — Wss. $BaCl_2$ oder $Ba(OH)_2$ wird einer Lsg. von Molybdänoxalsäure zugefügt. — Weißer kristallinischer Nd. Péchard (*Compt. rend.* **108**, 1052; *C.-B.* **1889** II, 70).

			Péchard	
Ba	137	37.2	37	36
MoO_3	144	39	39.8	40
C_2O_4	88	23.8	23	23.2
BaC_2O_4,MoO_3	369	100.0	99.8	99.2

β) Mit $3^1/_2$ Mol. H_2O. — Eine Suspension von 25 g BaC_2O_4 und der für 1 Mol. ber. Menge Molybdänsäure in etwa 300 ccm W. wird in einer Stöpselflasche bei gewöhnlicher Temp. 3 bis 4 Stunden stark durchgeschüttelt. — Weiße Kristallnadeln; l. in W. von 50° (etwas schwer). Beim Stehen und beim Erhitzen wird die Lsg. durch Zers. in $BaMoO_4$ und BaC_2O_4 getrübt. Rosenheim u. Itzig (*Z. anorg. Chem.* **21**, (1899) 15).

	Berechnet	Rosenheim u. Itzig Gefunden	
BaO	35.42	35.61	35.71
$BaMoO_4$	68.75	68.70	68.85
C_2O_3	16.66	16.14	16.09
H_2O	14.58		

c) $BaO,MoO_4,C_2O_3.2^1/_2H_2O$. — Eine k. Lsg. von $(NH_4)_2MoO_3.C_2O_4$ (dargestellt aus einer w. konz. Lsg. von $(NH_4)_2C_2O_4$ durch die ber. Menge von $MoO_3.2H_2O$) wird mit überschüssigem $BaCl_2$ gefällt, der kristallinische Nd. gewaschen, abfiltriert, mit wenig W. in einem Mörser angerührt, mit etwas überschüssigem Perhydrol behandelt und mit 1 bis 2 Mol. 95 %ig. A. gefällt. — Gelbe Flocken. Zers. sich beim allmählichen Erhitzen unter schwachem

Verpuffen. Teilweise l. in k. W., swl. in w. W., ll. in Säuren. Mazzucchelli (*Atti dei Linc.* [5] **16** I, 963; *C.-B.* **1907** II, 883).

	Berechnet		Mazzucchelli Gefunden			
Ba	31.93	31.92	31.96	32.05		
MoO_3	33.46	33.03				
O	3.72		3.49	3.90		
$BaMoO_4$	69.11				67.63	66.55
C_2O_4	20.45		20.18	20.10		

VI. Natrium, Baryum und Molybdän. *Natriumbaryumperjodmolybdat.* $Na_2O,9BaO,24MoO_3,2J_2O_7,28H_2O$. *Bzw. Natriumbaryumhexamolybdänperjodat.* — Wird aus nicht zu verd. Lsgg. des Natriumsalzes (s. S. 1015) und $BaCl_2$ sogleich gefällt. — Mkr. swl. dünne Prismen. Blomstrand (*Z. anorg. Chem.* **1**, (1892) 10).

					Blomstrand.
$^1/_2Na_2O$	31.0	1.01	79.85	79.55	1.55
$4^1/_2BaO$	688.5	22.46			21.58
$12MoO_3$	1728.0	56.38			56.40
J_2	253.7	8.28		8.44	8.31
O_7	112.0	3.65		3.72	3.66
$14H_2O$	252.0	8.22		8.29	8.39
$^1/_2Na_2O,4^1/_2BaO,12MoO_3,J_2O_7,14H_2O$	3065.2	100.00			99.89

Molybdän und Strontium.

A. *Strontiummolybdat. Normales.* — Wie das Baryumsalz aus 1 T. Na_2MoO_4, 2 T. $SrCl_2$ und 2 T. NaCl. — Weiße quadratische Pyramiden der 1. und 2. Ordnung. Schultze. $D.^{20.5}4.1554$, $D.^{21}4.1348$. Clarke u. Marsh (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **14**, 281; *J. B.* **1877**, 44).

B. *Strontiumsulfomolybdate.* — $SrS,3MoS_3$ und SrS,MoS_4 wie bei den Baryumsalzen. Berzelius.

C. *Strontiummolybdänsulfit.* $2SrO,5MoO_3,2SO_2,12H_2O$. — Darst. analog dem Baryumsalz (s. S. 1022). — Prismatische Kristalle. — Gef. (Mittel) 16.25% SrO, 56.81 MoO_3, 10.09 SO_2 (ber. 16.36, 56.59, 10.07). Rosenheim (*Z. anorg. Chem.* **15**, (1897) 180).

D. *Strontiumjodmolybdate.* a) $SrO,2MoO_3,J_2O_5,3H_2O$. — Aus $Sr(NO_3)_2$ und k. wss. Lithiumjodmolybdat (s. S. 1005) beim langsamen Abdampfen. Die Kristalle enthalten stets etwas überschüssige Molybdänsäure. Chrétien.

		Chrétien	
SrO	13.22		12.92
MoO_3	36.96		37.82
J	42.87	32.14	42.15
O		10.01	
H_2O	6.95		6.71
$SrO,2MoO_3,J_2O_5,3H_2O$	100.00		99.60

b) $3SrO,8MoO_3,4J_2O_5,15H_2O$. — Einer sd. Lsg. von 1 Mol. Jodmolybdänsäure (s. S. 951) in der 15- bis 20-fachen Menge W. wird 1 Mol. $Sr(NO_3)_2$ zugefügt und abgekühlt. — Schwammige, aus kleinen Kristallen bestehende M. Wirkt auf das polarisierte Licht. Swl. in Wasser. Chrétien (*Ann. Chim. Phys.* [7] **15**, (1898) 395).

			Chrétien	
SrO	10.12		10.22	10.3
MoO_3	37.54		37.82	
J	43.54	33.31	43.77	
O		10.46		
H_2O	8.8		9.07	
$3SrO,8MoO_3,4J_2O_5,15H_2O$	100.00		100.88	

E. *Natriumstrontiumperjodmolybdat.* $Na_2O,4SrO,12MoO_3,J_2O_7,20H_2O$. *Bzw. Natriumstrontiumhexamolybdänperjodat.* — Aus Lsgg. vom Natriumsalz (s. S. 1015) und $SrCl_2$. — Krusten von aneinandergefügten kleinen Prismen. Blomstrand (*Z. anorg. Chem.* **1**, (1892) 10).

			Blomstrand
Na_2O	62	2.12	2.27
4SrO	414	14.13	13.86
$12MoO_3$	1728	58.98	58.95
J_2	253.7	8.66	8.53
O_7	112	3.82	3.77
$20H_2O$	360	12.29	12.33
$Na_2O,4SrO,12MoO_3,J_2O_7,20H_2O$	2929.7	100.00	99.71

Molybdän und Calcium.

A. *Calciummolybdate.* a) *Calciumtetramolybdate.* α) *Normales.* $CaO,4MoO_3,9H_2O$. — Man verfährt wie bei Darst. von b), läßt aber das Filtrat in Tropfen auf einer Glasplatte schneller verdunsten. — Amorphe, durchsichtige, bräunliche M., ll. in k. W. Schmilzt bei schwacher Rotglut; dabei verdampft schon MoO_3. Ullik (*Ann.* **144**, (1867) 231).

β) *Saures.* $H_2O,CaO,8MoO_3,17H_2O$. — Man löst nach (2) dargestelltes $CaMoO_4$ in der ber. Menge HCl und läßt freiwillig verdunsten. — Sehr kleine glasglänzende schiefe Prismen. Verhält sich beim Erhitzen wie das Baryumsalz. Kaum l. in k., ll. in h. Wasser. Ullik.

α)			Ullik (Mittel)	β)			Ullik (Mittel)
CaO	56	7.05	7.45	CaO	56	3.65	3.55
$4MoO_3$	576	72.55		$8MoO_3$	1152	75.20	
$9H_2O$	162	20.40	20.26	$18H_2O$	324	21.15	21.37
$CaO,4MoO_3,9H_2O$	794	100.00		$CaO,8MoO_3,18H_2O$	1532	100.00	

b) $CaO,3MoO_3,6H_2O$. — Man kocht $CaCO_3$ mit W. und überschüssiger Molybdänsäure, filtriert und läßt freiwillig verdunsten. — Form und Löslichkeit wie beim Magnesiumsalz. Ullik.

c) $CaMoO_4$. — 1. Analog dem Baryumsalz, Schultze. — 2. Man fällt Na_2MoO_4 mit $CaCl_2$. Ullik. — Nach (1) weiße mkr. tetragonale Pyramiden; nach (2) weißer unl. Niederschlag. Ullik. S. a. Smith u Bradbury (*Ber.* **24**, (1891) 2930).

b)			Ullik (Mittel)	c)			Schultze (1)
CaO	56	9.40	9.57	CaO	56	28	28.47
$3MoO_3$	432	72.48		MoO_3	144	72	
$6H_2O$	108	18.12	18.49	$CaMoO_4$	200	100	
$CaO,3MoO_3,6H_2O$	596	100.00					

B. *Calciumsulfomolybdate.* a) $CaS,3MoS_3$. — Darst. analog der Ba-Verb. — Zarte, kurze, glänzende, durchsichtige, zinnoberrote, selbst bei 100° luftbeständige Nadeln, die sich mit HCl durch Abscheidung von MoS_3 schwärzen. Berzelius.

b) $CaMoS_4$. Bleibt beim Abdampfen der Mutterlauge von a) als dunkelroter durchscheinender Firnis zurück. Berzelius.

c) $CaMoS_5$(?). — Man vermischt wss. Kaliumsalz mit $CaCl_2$ und fügt A. hinzu. Hierdurch trübt sich die Fl. schwach und setzt in 12 Stunden ein scharlachrotes, in W. wl. Pulver ab. Berzelius.

C. *Calcium, Molybdän und Halogene.* a) *Calciummolybdänyloxybromid.* $CaBr_2$, $2MoOBr,7H_2O$. *Bzw. Calciumtetrabrommolybdänit.* $(MoBr_4O)_2Ca,7H_2O$. — Aus ziemlich stark bromwasserstoffsauren Lsgg. von 1 Mol. $CaBr_2$ und 2 oder 4 Mol. MoO_3. S. bei Tetrabrommolybdäniger Säure, S. 948. — Rote vierseitige Tafeln. Sehr hygroskopisch. Weinland u. Knöll (*Z. anorg. Chem.* **44**, (1905) 81).

b) *Calciumjodmolybdat.* $CaO,2MoO_3,J_2O_5,6H_2O$. — Aus Jodmolybdänsäure (s. S. 951) und $Ca(NO_3)_2$ beim langsamen Abdampfen. — Weißer Staub, der aus ganz kleinen Kristallen besteht. Wirkt auf das polarisierte Licht ein. In W. löslicher als das Salz des Ba und Sr. Chrétien (*Ann. Chim. Phys.* [7] **15**, (1898) 395).

a)	Berechnet	Weinland u. Knöll Gefunden		b)		Chrétien	
Ca	3.9	4.0	3.8	CaO	7.12		7.11
Mo	18.64	18.5	18.2	MoO_3	36.64		36.58
Br	62.11	62.0		J	42.5	32.55	42.76
				O		10.17	
				H_2O	13.74		13.47
				$CaO,2MoO_3,J_2O_5,6H_2O$	100.00		99.92

c) *Calciumperjodmolybdate.* α) $4CaO,12MoO_3,J_2O_7,21H_2O$. — Darst. zuerst wie beim Lithiumsalz (s. S. 1005), aus 1 Mol. Perjodsäure 6 Mol. MoO_3 und $2^1/_2$ Mol. $CaCO_3$. Als ein Teil noch ungelöst war, gab die stark verdampfte Lsg. glänzende dünne Kristallprismen. Blomstrand (*Z. anorg. Chem.* **1**, (1892) 10).

				Blomstrand	
4CaO	224	8.31		8.15	8.28
$12MoO_3$	1728	64.11			64.40
J_2	253.7	9.41	9.79		
O_7	112	4.15	4.32		
$21H_2O$	378	14.02	15.02		
$4CaO,12MoO_3,J_2O_7,21H_2O$	2695.7	100.00			

β) $5CaO,12MoO_3,J_2O_7,26H_2O$. — Aus Perjodmolybdänsäure durch Sättigen mit $CaCO_3$ und sehr starkes Konzentrieren der Lsg. — Undeutlich ausgebildete Kristalle. Blomstrand.

			Blomstrand	
5CaO	280	9.85	9.93	9.45
$12MoO_3$	1728	60.81		60.46
J_2	253.7	8.93	8.86	
O_7	112	3.91	3.90	
$26H_2O$	468	16.47	16.16	
$5CaO,12MoO_3,J_2O_7,26H_2O$	2841.7	100.00		

D. *Kaliumcalciumphosphormolybdat.* $3K_2O,2CaO,10MoO_3,2P_2O_5,22H_2O$. — Aus $3K_2O,5MoO_3,P_2O_5$ und $CaCl_2$. — Schön kristallisiert. Friedheim (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 275).

			Friedheim
$3K_2O$	282	11.22	11.31
2CaO	112	4.45	4.61
$10MoO_3$	1440	57.28	56.84
$2P_2O_5$	284	11.29	10.92
$22H_2O$	396	15.75	16.53
$3K_2O,2CaO,10MoO_3,2P_2O_5,22H_2O$	2514	99.99	100.07

Molybdän und Magnesium.

A. *Molybdänmagnesium.* — Aus MoO_3 und Mg unter sehr heftiger Detonation und intensiver Lichterscheinung. — Entwickelt in W. Wasserstoff. Tram (*Chem. Ztg.* **13**, (1889) 680).

B. *Magnesiumoxyd-Molybdändioxyd.* $2MgO,3MoO_2$. *Bzw.* $Mg_2Mo_3O_8$. — Man trägt Mg in kleinen Stücken in geschmolzenes Natriumtrimolybdat ein, erhitzt zur Rotglut, wobei plötzlich eine äußerst heftige Rk. eintritt, sodaß der Tiegelinhalt gewöhnlich unter lebhaftem Funkensprühen vollständig herausgeschleudert wird, zerreibt die graue poröse M., in der sich Kriställchen von MoO_2 erkennen lassen, erhitzt mit dem gleichen Gew. Natriumtrimolybdat und etwas MgO noch eine Stunde lang im bedeckten Tiegel über dem Gasgebläse und zieht die Schmelze mit KOH und HCl aus. — Graues kristallinisches Pulver von denselben Eigenschaften wie $Zn_2Mo_3O_8$ [ds. Handb. IV, **1**, 97]. Muthmann (*Ann.* **238**, (1887) 108).

		Muthmann		
MgO	17.24	15.83	16.30	16.69
MoO_2	81.76	82.78	81.36	81.60
(Al_2O_3		1.33	0.71	0.72)
$2MgO,3MoO_2$	100.00			

C. *Magnesiummolybdate.* a) $H_2O,MgO,16MoO_3,29H_2O$. *Saures Magnesiumoktomolybdat.* — Man versetzt f) mit mehr HNO_3 als zur B. von b) nötig und läßt ruhig stehen. — Weißer, aus mkr. Kristallen bestehender Absatz, der bei gelindem Erhitzen das W., bei schwacher Rotglut, unter beginnendem Schmelzen zugleich MoO_3 verliert. Swl. in k., ll. in h. Wasser. Ullik (*Ber. Wien. Akad.* [II] **60**, (1869) 314, 321).

b) $H_2O,MgO,8MoO_3,19H_2O$. *Saures Magnesiumtetramolybdat.* — Darst. aus f) wie beim Natriumsalz. — Deutliche glasglänzende Kristalle, kleiner als die des Natriumsalzes. Ullik (*Ann.* **144**, (1867) 335). Wahrscheinlich triklin. Nadelförmige bis haardünne Kristalle; Kombination eines Prismas von {110} und {1$\bar{1}$0} mit einer schiefen Endigung {111}. Unvollkommene Flächenausbildung. (110) : (1$\bar{1}$0) = 55°3′; (111) : (110) = 38°16′; (111) : (1$\bar{1}$0) = 77°38′. Zepharovich (*Ber. Wien. Akad.* [II] **58**, (1868) 114). Groth (*Chem. Kryst.* **2**, (1908) 598). Verliert beim Liegen an der Luft W., ohne matt zu werden. Bei vorsichtigem Erhitzen bis nahe zum Schmp. entweicht nur W., beim Schmelzen, das bei beginnender Rotglut erfolgt, zugleich MoO_3. Der Rückstand löst sich nach der Digestion mit NH_3 vollständig in HCl. Ll. in k. Wasser. Ullik.

a)			Ullik (Mittel)	b)			Ullik (Mittel)
MgO	40	1.39	1.40	MgO	40	2.58	2.75
$16MoO_3$	2304	79.89		$8MoO_3$	1152	74.23	
$30H_2O$	540	18.72	18.92	$20H_2O$	360	23.19	23.83
$MgO,16MoO_3,30H_2O$	2884	100.00		$MgO,8MoO_3,20H_2O$	1552	100.00	

c) $MgO,3MoO_3,10H_2O$. — Man versetzt eine wss. Lsg. von f) mit überschüssiger Essigsäure und läßt freiwillig verdunsten, wäscht mit k. W. und preßt zwischen Papier. — Warzen von äußerst feinen seidenglänzenden Nadeln. Wl. in k., sll. in h. Wasser. Ullik.

			Ullik (Mittel)
MgO	40	6.13	6.42
$3MoO_3$	432	66.26	
$10H_2O$	180	27.61	27.74
$MgO,3MoO_3,10H_2O$	652	100.00	

d) $3MgO,7MoO_3,20H_2O$. — Man versetzt die Lsg. von f) mit der ber. Menge HNO_3 und läßt freiwillig verdunsten. — Kleine, dicke, tafelförmige, schiefe Prismen, gern zu Drusen vereinigt, durchsichtig und glasglänzend, luftbeständig. Verliert bei Rotglut das W., ohne daß sich MoO_3 verflüchtigt. Das entwässerte Salz löst sich beim Behandeln mit w. NH_3 und dann mit HCl. Ziemlich ll. in k., noch leichter in h. Wasser. Ullik.

			Ullik (Mittel)
$3MgO$	120	8.07	8.46
$7MoO_3$	1008	67.74	
$20H_2O$	360	24.19	24.59
$3MgO,7MoO_3,20H_2O$	1488	100.00	

e) *Magnesiumdimolybdat.* — Von Péchard [vgl. D.] erwähnt.

f) $MgMoO_4$. — Das Pentahydrat bildet sich nur oberhalb 30°, das Heptahydrat unterhalb 30°. Wyrouboff (*Bull. soc. franç. miner.* **12**, 60; *Bull. soc. chim.* [3] **2**, (1889) 500).

α) *Mit 5 Mol. H_2O.* — Man kocht Molybdänsäure mit MgO und W., filtriert, dampft ein und läßt erkalten. Struve (*Bull. Acad. Pétersb.* **12**, (1853) 145). — Deutliche Kristalle. Struve. Oft mehrere mm lange, sehr glänzende, durchsichtige, wahrscheinlich monokline Prismen. Delafontaine (*Arch. phys. nat.* [2] **30**, (1867) 238). Triklin. $a : b : c = 0.5264 : 1 : 0.5732$. $\alpha = 81°8'$; $\beta = 107°28'$; $\gamma = 99°17'$. Tafelige Kristalle nach c{001}, mit μ{1$\bar{1}$0}, b{010}, kleiner: a{100}, τ{0$\bar{2}$1}, o{11$\bar{1}$}, x{2$\bar{2}$1}. (100) : (010) = 81°59′; (0$\bar{1}$0) : (1$\bar{1}$0) = *68°50′; (010) : (001) = *96°10; (001) : (0$\bar{2}$1) = *44°30′; (100) : (001) = 73°37′; (001) : (1$\bar{1}$0) = *71°30′; (0$\bar{2}$1) : (1$\bar{1}$0) = 62°18′; (001) : (1$\bar{1}$1) = 59°10′; (001) : (2$\bar{2}$1) = 78°44′; (1$\bar{1}$0) : (11$\bar{1}$) = 72°25′. Zwillinge nach einer auf τ senkrechten Ebene. D. 2.208. Wyrouboff. Vgl. a. Groth (*Chem. Kryst.* **2**, (1908) 415). Verwittert nach Struve, nicht nach Delafontaine. Verliert bei 100° 20.01% (für 3 Mol. ber. 19.71), beim Glühen sämtliches Wasser. Struve. Delafontaine. Verliert 3 Mol. H_2O bei 120°, den Rest gegen Rotglut. Wyrouboff. Schmilzt beim Glühen. Struve. Delafontaine. Von gewöhnlichem Geschmack der Magnesiumsalze. Ll. in k. W., mehr noch in h. Wasser. Delafontaine.

β) *Mit 7 Mol. H_2O.* — Man läßt die nach α) erhaltene Lsg. freiwillig verdunsten. Delafontaine. Ullik (*Ann.* **144**, (1867) 212). — Dünne, durchsichtige, Delafontaine, glasglänzende, zu Drusen vereinigte Prismen, dem klein kristallisierten Magnesiumsulfat sehr ähnlich. Ullik. Verwittert sehr leicht an der Luft und wird undurchsichtig. Delafontaine. Ullik. Im verschlossenen Gefäß wird es bald feucht, und die Kristalle sintern zu einer unansehnlichen M. zusammen. Verliert beim Glühen H_2O völlig ohne zu schmelzen. Glüht man nicht zu stark, so löst sich das wasserfreie Salz, jedoch langsam, unter Wärmeentwicklung in W. wieder auf. Ll. in k. und h. Wasser. Ullik. — S. a. bei α).

α)			Struve	Delafontaine	β)			Ullik (Mittel)
MgO	40	14.60	14.84		MgO	40	12.90	13.31
MoO_3	144	52.55			MoO_3	144	46.45	
$5H_2O$	90	32.85	32.48	32.78	$7H_2O$	126	40.65	40.72
$MgMoO_4,5H_2O$	274	100.00			$MgMoO_4,7H_2O$	310	100.00	

D. *Magnesiumpermolybdat.* $Mg(MoO_4)_2,10H_2O$. — Eine Lsg. von Magnesiumdimolybdat in H_2O_2 wird in trockener Luftleere bis zum Sirup konzentriert. — Um einen Mittelpunkt gruppierte Nadeln. Verwitternd. Gegen 70° entsteht eine wss. Schmelze, gegen 200° entweicht O und H_2O; es bleibt ein Rückstand von Magnesiumdimolybdat, der über 200° schmilzt.

Sll. in W.; wl. in A., der es aus wss. Lsg. fällt. Péchard (*Ann. Chim. Phys.* [6] **28**, (1893) 537).

			Péchard	
MgO	40	7.64	7.82	7.4
$2MoO_3$	288	54.96	55.04	
O	16	3.05	3.17	2.98
$10H_2O$	180	34.35	34.01	35.04
$Mg(MoO_4)_2,10H_2O$	524	100.00	100.04	

E. *Ammoniummagnesiummolybdat.* $(NH_4)_2O,MgO,2MoO_3,2H_2O$. — 1. Man dampft das Gemisch gleicher Mol. $MgMoO_4$ und $(NH_4)_2MoO_4$ auf dem Wasserbade ab oder läßt freiwillig verdunsten. — 2. Man fällt aus $MgMoO_4$ mit NH_3 Magnesiumhydroxyd, filtriert und läßt das Filtrat kristallisieren. — Größere Kristalle als das Kaliumdoppelsalz, die häufiger einzeln auftreten. Ullik (*Ann.* **144**, (1867) 344). Wahrscheinlich rhombisch; a : b : c = 0.851 : 1 : 0.436. Anscheinend rhombische Bipyramiden von o{111} mit b{010}, a{100} und n{210}. Die starke Krümmung der meisten Flächen läßt keine eindeutige Messung zu. (111) : (1$\bar{1}$1) = *42°24′; (111) : ($\bar{1}$11) = *50°17′; (111) : (11$\bar{1}$) = 67°49′; (111) : (210) = *57°49′; (210) : (2$\bar{1}$0) = 46°6′. Vollkommen spaltbar nach b, weniger nach a. Zepharovich (*Ber. Wien. Akad.* [II] **58**, (1868) 115). Vgl. a. Groth (*Chem. Kryst.* **2**, (1908) 505). Verliert bei schwachem Glühen das W. und NH_3. Der Rückstand ist nach der Behandlung mit h. NH_3 l. in HCl. Ll. in Wasser. Ullik.

			Ullik (Mittel)
$(NH_4)_2O$	52	12.50	12.58
MgO	40	9.62	9.92
$2MoO_3$	288	69.23	
$2H_2O$	36	8.65	8.93
$(NH_4)_2O,MgO,2MoO_3,2H_2O$	416	100.00	

F. *Magnesium, Molybdän und Schwefel.* a) *Magnesiumsulfomolybdate.* α) $MgS,3MoS_3$. — Man kocht MoS_3 mit wss. $Mg(SH)_2$. — Das Filtrat läßt beim Erkalten eine dunkelbraune pulvrige Verb. von Magnesiumsulfid mit mehr als 1 Mol. MoS_3 fallen, während die Mutterlauge zu einem dunkelroten Firnis austrocknet, welcher beide Metallsulfide zu gleichen Mol. enthält. Berzelius.

β) MgS,MoS_4. — Durch Doppel-Zers.; roter, in W. unl. Nd. Berzelius.

b) *Mischkristalle mit $(NH_4)_2O,MgO,MoO_3$ und SO_3.* — Vermischt man die Lsgg. von $MgMoO_4$ und $(NH_4)_2SO_4$ oder von $MgSO_4$ und $(NH_4)_2MoO_4$, oder behandelt man ein Gemenge von Molybdänsäure und von $MgSO_4$ mit NH_3, so werden Kristalle erhalten, in denen SO_3 und MoO_3 als isomorphe Säuren einander nach wechselnden Mengen vertreten. Bei freiwilligem Verdunsten oder beim Einengen und Erkaltenlassen ist der Gehalt an MoO_3 klein, beim Vermischen h. konz. Lsgg. und Abkühlen oder bei Anwendung von viel überschüssigem $(NH_4)_2MoO_4$ und freiwilligem Verdunsten ist er größer. Die molybdänsäurearmen Prodd. sind luftbeständig, die molybdänsäurereicheren zers. sich an der Luft unter Verlust von W. und NH_3 ziemlich schnell, wahrscheinlich indem sie teilweise in das leicht kristallisierbare $(NH_4)_2MoO_4$ übergehen. Ullik. — Diese Mischungen sind, obwohl die reine Molybdänverbindung nicht dargestellt ist, unzweifelhaft mit dem monoklinen Ammoniummagnesiumsulfat isomorph. α) Mischung mit 38.56% Mo und 16.46% SO_3, dargestellt durch freiwilliges Verdunstenlassen einer 1 Mol. $MgMoO_4$ und $(NH_4)_2SO_4$ enthaltenden Lsg. Kurze Prismen von c{001} und r′{20$\bar{1}$} mit b{010}; klein q{011}, p{110}. β) Mischung mit 9.37% MoO_3 und 37.39% SO_3, dargestellt durch freiwilliges Verdunstenlassen einer bis zur Salzausscheidung eingedampften Lsg. von $MgSO_4$ und $(NH_4)_2MoO_4$. Tafeln nach c{001} mit r′{20$\bar{1}$}, q{011}; klein p{110}, o′{11$\bar{1}$}. γ) Mischung mit 3.43% MoO_3 und 41.79% SO_3, dargestellt aus der anfänglichen Lsg. von β). Beim Eindampfen große Kristalle der Kombination c{001}, r′{20$\bar{1}$}, q{001}, p{110}, o′{11$\bar{1}$}.

	α)	β)	γ)	$(NH_4)_2Mg(SO_4)_2,6H_2O$
(110) : (1$\bar{1}$0) =	73°0′			70°32′
(011) : (001) =	25°55′	24°46′	24°34′	25°11′
(20$\bar{1}$) : (001) =	63°46′	64°26′	64°40′	64°25′
(110) : (001) =		75°44′	75°46′	76°07′
(11$\bar{1}$) : (001) =		44°34′	44°41′	44°31′

Zepharovich (*Ber. Wien. Akad.* [II] **58**, (1868) 118). Vgl. a. Groth (*Chem. Kryst.* **2**, (1908) 551).

G. *Magnesiummolybdänoxybromid.* $MgBr_2,MoOBr_3,7H_2O$. *Bzw. Magnesiumpentabrommolybdänit.* $MoBr_3\left(\begin{matrix}Br_2Mg_{/2}\\OMg_{/2}\end{matrix}\right),7H_2O$. — Aus stark bromwasserstoffsauren Lsgg. von 1 Mol. $MgBr_2$ und 2 Mol. MoO_3. S. bei Tetrabrommolybdäniger Säure, S. 948. — Olivengrüne oktaedrische Kristalle oder sechsseitige Säulen mit aufgesetzter Pyramide. Sehr hygroskopisch. Weinland u. Knöll (*Z. anorg. Chem.* **44**, (1905) 81).

H. *Magnesiumjodmolybdat.* $MgO,2MoO_3,J_2O_5,6H_2O$. — Einer sd. wss. Lsg. von 1 Mol. $Mg(JO_3)_2$ werden nach und nach 2 Mol. $MoO_3,2H_2O$ (fein gepulvert) zugefügt und das Ganze abgekühlt. — Prismatische, auf das polarisierte Licht stark einwirkende Kristalle, wl. in Wasser. Chrétien (*Ann. Chim. Phys.* [7] **15**, (1898) 395).

G)	Berechnet	Weinland u. Knöll Gefunden		H)		Chrétien	
Mg	3.67	3.7	3.8	MgO	5.20		5.27
Mo	14.50	14.6	14.6	MoO_3	37.4		37.4
Br	60.36	59.5	60.0	J	43.38	33.19	43.4
				O		10.21	
				H_2O	14.02		13.99
				$MgO,2MoO_3,J_2O_5,6H_2O$	100.00		100.06

J. *Magnesiummolybdäntartrat.* $MgMoO_3,H_4C_4O_6,5H_2O$. — Darst. analog dem Kaliumsalz (S. 993). — Weiß, amorph. Über Messung der Drehung s. das Original. Rosenheim u. Itzig (*Ber.* **33**, 707; *C.-B.* **1900** I, 802). Vgl. a. Gernez (*Compt. rend.* **108**, (1889) 942).

Lufttrocken	Berechnet	Rosenheim u. Itzig Gefunden	
MgO	9.85	9.43	9.69
MoO_3	35.47	36.02	35.70

K. *Kaliummagnesiummolybdat.* $K_2O,MgO,2MoO_3,2H_2O$. — Darst. wie bei E). — Kleine, lebhaft glasglänzende, zu Krusten vereinigte, luftbeständige Kristalle. Verliert durch mäßiges Erhitzen das W., schmilzt bei schwacher Rotglut zur klaren farblosen Fl. und erstarrt beim Erkalten weiß und kristallinisch zu einer vollständig in W. l. Masse. Ziemlich langsam l. in k., l. in h. Wasser. — Gef. (Mittel) 20.91% K_2O, 9.21 MgO, 8.23 H_2O (ber. 20.56, 8.73, 7.86). Ullik (*Ann.* **144**, (1867) 343).

Molybdän und Beryllium.

A. *Berylliummolybdate.* a) $BeO,2MoO_3,3H_2O$(?). — Beim Zusammenschmelzen von gleichen Mol. BeO und MoO_3 wird unter Entweichen von MoO_3 eine weißgelbe, kompakte, nur teilweise in W. l. M. erhalten. Die Lsg. hinterläßt neben H_2SO_4 nur einen glasartigen Rückstand, bei freiwilligem Verdunsten aber kleine ll. Kristalle. Atterberg.

b) $BeMoO_4,2H_2O$. — Aus $Be(OH)_2$ und Paramolybdaten konnten keine komplexen Verbb. erhalten werden (während bei analoger Behandlung mit Al_2O_3, Cr_2O_3 und $Fe(OH)_3$ solche entstehen). Isolierbar war nur kristallisierendes b). Rosenheim u. Woge (*Z. anorg. Chem.* **15**, 283; *J. B.* **1897**, 787).

	Berechnet	Rosenheim u. Woge Gefunden (Mittel)
BeO	12.20	12.88
MoO_3	70.25	66.56

Über die Analysenzahlen s. im Original.

c) $2BeO.MoO_3.3H_2O$. — Man kocht gleiche Mol. $Be(OH)_2$ und MoO_3 längere Zeit mit W., wobei ein sehr voluminöses, aus feinen, zusammengefilzten Nadeln bestehendes Salz entsteht. Beim Waschen geht viel a) in Lösung. — Verliert bei 100° 1 Mol. H_2O, bei fortgesetztem Glühen geht MoO_3 gänzlich fort. Atterberg (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **12**, Nr. 5, 30; *J. B.* **1873**, 258).

In der Luftleere			Atterberg
2BeO	50.4	20.29	20.39
MoO_3	144	57.97	
$3H_2O$	54	21.74	22.91
$2BeO,MoO_3,3H_2O$	248.4	100.00	

B. *Berylliumsulfomolybdate.* — Wie bei Y, nur setzt das Gemisch von BeS und MoS_3 das MoS_3 langsamer ab und bleibt daher längere Zeit rot gefärbt. Berzelius.

Molybdän und Aluminium.

A. *Molybdänaluminium.* a) *Darstellung und Allgemeines.* — Wohl charakterisierte Verbb. sind Mo_4Al, MoAl, $MoAl_2$, $MoAl_3$ und $MoAl_7$. — Wenn man weniger als 1 kg Al (in Körnern, die durch ein 20- bis 30-Maschensieb gehen) auf MoO_3 wirken läßt (Entflammung des Gemisches durch BaO_2 + Al im MgO-Tiegel), erhält man nur selten Kristallisationen; bei Anwendung von sehr feinem Al (Thermit) nur metallische Rückstände ohne Kristalle. — Gemische, die den Verhältnissen $MoAl_6$ bis $Mo_{15}Al$ entsprechen, geben vollkommen ausgebildete Rückstände; aus den Verhältnissen $MoAl_4$ bis Mo_3Al erhält man prächtige lamellenförmige Kristalle von oft 1 cm Oberfläche. Häufig, besonders bei den Verhältnissen $MoAl_2$, MoAl, Mo_2Al ist der Rückstand nur durch eine Verfilzung von sehr schönen lamellenförmigen Kristallen gebildet. Oft bemerkt man auch das Vorhandensein von Zellen, die mit fadenförmigen Kristallen bekleidet sind; es konnten zur Analyse genügende Mengen davon isoliert werden. Bei Anwendung von sehr großem Überschuß an Al (besonders dem Verhältnis $MoAl_6$ entsprechend) bilden sich auf der Oberfläche des Rückstands reichliche und sehr voluminöse Nieren, die durch Konglomerate von feinen fadenförmigen Kristallen gebildet sind. L. Guillet (*Compt. rend.* **132**, (1901) 1323). — Man pulvert den metallischen Bodensatz von den Reduktionsverss., läßt sehr verd. HCl so lange, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet, einwirken, wäscht mit W., trocknet zur Verhinderung von Oxydation in CO_2 und läßt dann Al im Tiegel (wie oben) in Körnern (20- bis 30-Maschensieb) oder in Staub einwirken. Die Entzündung eines Staubgemisches erfolgt schon durch ein brennendes Streichholz. Die Resultate sind mit der Korngröße des Al sehr stark veränderlich. Oft nimmt man metallische Nieren, die sich auf der Oberfläche der M. bilden, wahr. Viele Rkk. lassen kristallinische Rückstände von wohl noch anderen Zuss. entstehen. Dieselbe Mischung wurde im allgemeinen aus mehreren Rkk. erhalten. Doch konnten keine Verbb. aus diesen Gemischen isoliert werden. — Von den metallischen Bodensätzen wird eine große Zahl nach sehr kurzer Zeit sehr zerbrechlich. So verändern sich alle zwischen den Grenzen $MoAl_6$ und $MoAl_3$ (bezüglich des Gemisches) liegenden in unfühlbaren Staub beim Aufbewahren. Einige Bodensätze erweisen sich als kristallinisch und unangreifbar durch verd. HCl, stellen also Verbb. dar. L. Guillet (*Compt. rend.* **133**, (1901) 291, 293). — W. verändert anscheinend nicht; konz. Säuren greifen an. L. Guillet (*Compt. rend.* **132**, (1901) 1323).

b) *Bestimmte Verbindungen.* α) $Mo_{20}Al$. — Aus Mischungen mit 5 At. Mo : 1 At. Al (pulverförmiges Al). — Bodensatz von kleinen sehr gut ausgebildeten Kristallen. Entwickelt mit HCl kein Gas. L. Guillet (*Compt. rend.* **133**, (1902) 292).

β) Mo_4Al. — Aus Mischungen mit 2 At. Mo : 1 At. Al (pulverförmiges Al). — Vollkommen kristallinischer Bodensatz. Verd. HCl greift nicht an. L. Guillet.

γ) MoAl. — Als Bodensatz aus Mischungen mit 1 At. Mo : 3 At. Al. — Bisweilen in im Rückstand gebildeten Zellen gef. — Fadenförmige Kristalle. Die ganze metallische M. ist im übrigen durch ein Konglomerat von sehr großen Krystallen gebildet, die indes nicht isoliert werden können. — Gef. 22.16% Al, 77.95 Mo (ber. 21.95, 78.05). L. Guillet (*Compt. rend.* **132**, (1901) 1323; **133**, (1901) 292).

δ) $MoAl_2$. — Aus dem Bodensatz bei Mischungen mit 1 At. Mo : 1 At. Al (körniges Al). — Kristalle. L. Guillet (*Compt. rend.* **133**, (1901) 292).

ε) $MoAl_4$. — 1. Durch Zusammenschmelzen von 1 T. in HFl gelöster und eingetrockneter Molybdänsäure, 2 T. Kryolith, 2 T. Kaliumnatriumchlorid und 1 T. Al bei guter Glühhitze wird ein König erhalten, dem man das überschüssige Al mit NaOH entzieht. Die Verb. bleibt als ein aus mkr. rhombischen Prismen bestehendes Kristallpulver zurück, das durch einen Überzug von freiem Mo schwarz erscheint und durch Übergießen mit HNO_3 eisengrau wird. — Läuft beim Glühen an der Luft stahlblau an; h. HCl oder h. HNO_3 lösen leicht, erstere mit dunkelbrauner Farbe. Wöhler u. Michel (*Ann.* **115**, 102; *J. B.* **1860**, 131). — 2. Man mischt MoO_3 und Al im Verhältnis Mo : Al = 1 : 1 At. — Lamellenförmige Kristalle. L. Guillet (*Compt. rend.* **132**, (1901) 1324).

ζ) $MoAl_7$. — Man wendet einen sehr großen Überschuß von Al an. — Nierenbildende Kristalle. L. Guillet (a. a. O., 1325).

ε)		Guillet		ζ)		Guillet	
Mo	47.06	47.56	47.54	Mo	33.69	33.25	33.17
Al	52.94	52.06	53.23	Al	66.31	66.57	66.40
$MoAl_4$	100.00	99.62	100.77	$MoAl_7$	100.00	99.82	99.57

B. *Aluminiummolybdat.* $5Al_2O_3,2MoO_3$(?). — Man fällt eine Lsg. von Alaun mit Na_2MoO_4. Gentele (*J. prakt. Chem.* **81**, (1860) 414). Der Nd. ist ein Gemenge von $Al(OH)_3$, $Al_2(SO_4)_3$ und Aluminiummolybdat und enthält wahrscheinlich auch Kalium. Struve (*Bull. Acad. Pétersb.* **12**, (1853) 145). — Der lufttrockne Nd. ist weiß, hornartig und enthält 34.20% H_2O. Der geglühte enthält 65.24% Al_2O_3 und 34.76 MoO_3 (ber. 64.09 u. 35.91) und löst sich nur teilweise in HCl. Aus der Lsg. des ungeglühten Nd. fällt NH_3 nur $^1/_3$ des Al_2O_3. Löst man ihn in HNO_3 und versetzt mit NH_3 im Überschuß, so löst sich der Nd. allmählich wieder auf. Gentele.

C. *Ammoniumaluminiummolybdat.* $3(NH_4)_2O,Al_2O_3,12MoO_3,xH_2O$. a) *Mit 19 Mol. H_2O.* — Durch Kochen von 100 g $3(NH_4)_2O,7MoO_3,4H_2O$ mit 33 g Aluminiumsulfat in $1^1/_2$ l W.; Erkaltenlassen, Umkristallisieren. Hall (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 690; *C.-B.* **1907** II, 521).

			Hall	
$(NH_4)_2O$	6.75	6.93	6.64	6.71
Al_2O_3	4.41	4.77	4.96	4.71
MoO_3	74.81			
H_2O	14.03			
$3(NH_4)_2O,Al_2O_3,12MoO_3,19H_2O$	100.00			
Glühverlust	20.78	20.99	21.22	21.12

b) *Mit 20 Mol. H_2O.* — Man kocht wss. $(NH_4)_2MoO_4$ mit $Al(OH)_3$, das sich unter Entw. von NH_3 allmählich auflöst. Erkaltenlassen oder Eindampfen und Erkaltenlassen. — Kleine weiße glänzende quadratische Tafeln, die an der Luft sehr leicht 5.09% H_2O verlieren (für 7 Mol. ber. 5.37); bei 100° bis 120° entweichen wieder 5.84% H_2O, ohne daß die Kristalle dadurch an Glanz verlieren. Beim Erhitzen über der Alkohollampe entweichen NH_3 und die letzten 6 Mol. Wasser. Der gelbliche Rückstand hat noch die Form der Kristalle. — Leichter als D, b) in W. löslich. Struve (a. a. O., 147).

			Struve	
$3(NH_4)_2O,6H_2O$	264	11.25	11.74	12.35
Al_2O_3	102.8	4.38	4.38	4.39
$12MoO_3$	1728	73.63		72.41
$14H_2O$	252	10.74	10.93	
$3(NH_4)_2O,Al_2O_3,12MoO_3,20H_2O$	2346.8	100.00		

D. *Kaliumaluminiummolybdate.* a) $2K_2O,Al_2O_3,10MoO_3,15H_2O$. — Durch Erhitzen von $Al(OH)_3$ mit $K_2O,2MoO_3$ auf 150° in geschlossenem Rohr. — Kristallisiert leicht, durch Kristallisation zu reinigen. Parmentier (*Compt. rend.* **94**, 1713; *C.-B.* **1882**, 619).

b) $3K_2O,Al_2O_3,12MoO_3,20H_2O$. — 1. Man kocht frisch gefälltes $Al(OH)_3$ viele Stunden mit einer Lsg. von $K_2O,3MoO_3$ unter Ersatz des verdampfenden W., bis eine Probe der Lsg. beim Erkalten Kristalle gibt, filtriert kochend und läßt sogleich oder nach dem Einengen erkalten. — 2. Einfacher fällt man eine Alaunlösung mit einem normalen Molybdat (z. B. mit $MgMoO_4$), wäscht den voluminösen Nd. (vgl. B.) gut aus und kocht wie oben mit Kaliumtrimolybdat. Struve. — 3. Analog dem Chromsalz (s. S. 1041) durch $Al_2(SO_4)_3$ oder Kaliumaluminiumalaun. Hall. — Bei schnellem Erkalten kleine weiße ganz platte vierseitige Tafeln, bei langsamem deutliche Würfel, durch Aneinanderhäufung quadratischer Tafeln entstehend. Luftbeständig. Verliert bei 100° 4.45% H_2O (für 6 Mol. ber. 4.37). Bei stärkerem Erhitzen schmilzt es, erstarrt beim Erkalten gelblich kristallinisch und ist jetzt in W. und selbst in Säuren swl. 1 T. der Verb. löst sich bei 17° in 40.67 T. W. Läßt sich unverändert umkristallisieren. Struve.

	Ber. von Hall	Struve		Hall
K_2O	11.40	11.43		
Al_2O_3	4.13	4.41		4.24
MoO_3	69.91			
H_2O	14.50	14.62	14.94	14.56
$3K_2O,Al_2O_3,12MoO_3,20H_2O$	100.00			
$9K_2O$	34.20			34.28
$6KCl,Al_2O_3$	22.21			22.40

E. *Natriumaluminiummolybdat.* $3Na_2O,Al_2O_3,12MoO_3,22H_2O$. — Kaliumalaun wird mit überschüssigem Na_2MoO_4 gefällt und der Nd. in der Fl. durch Zusatz von HCl gelöst. — Leichtlösliche Nadeln. Vgl. $3Na_2O,7MoO_3,22H_2O$ (S. 1009). Verwittert an der Luft, verliert neben H_2SO_4 7.9% H_2O (für 11 Mol. ber. 8.21). Schmilzt beim Glühen und erstarrt zur perlgrauen kristallinischen M., die schwer, jedoch allmählich vollständig in HCl-haltigem W. löslich ist. Gentele (*J. prakt. Chem.* **81**, (1860) 413).

			Gentele
$3Na_2O$	186	7.71	7.51
Al_2O_3	102.6	4.26	4.25
$12MoO_3$	1728	71.62	71.63
$22H_2O$	396	16.41	16.50
$3Na_2O,Al_2O_3,12MoO_3,22H_2O$	2412.8	100.00	99.89

F. *Baryumaluminiummolybdate.* a) $4BaO,Al_2O_3,12MoO_3,14H_2O$. — Durch Kochen von 7 g krist. $BaCl_2$ mit 1.5 g der Verb. D.b). Hall (a. a. O., 711).

		Hall
BaO	22.71	22.70
Al_2O_3	3.79	4.00
MoO_3	64.15	
H_2O	9.35	9.60
$4BaO,Al_2O_3,12MoO_3,14H_2O$	100.00	
$4BaCl_2,Al_2O_3$	34.66	34.84

b) $0.85(NH_4)_2O,2.15BaO,Al_2O_3,12MoO_3,20H_2O$. — Aus C, a) und der äq. Menge $BaCl_2$. — Gef. 12.79 bzw. 12.74% BaO, 4.24 Al_2O_3, 15.43 Glühverlust (ber. 12.82, 3.98, 15.87.) Hall.

Molybdän und Titan.

A. *Titanmolybdänsäure.* $TiO_2,12MoO_3,22H_2O$. — Man versetzt wss. B) mit überschüssiger HCl, behandelt mit Ae. und verdampft die niederfallende sehr dichte äth. Lsg. langsam. — Goldgelbe Oktaeder. Schmilzt gegen 60°. Sll. in Wasser. Péchard (*Compt. rend.* **117**, (1893) 788).

				Péchard	
TiO_2	82	3.7	3.5	3.9	3.8
$12MoO_3$	1728	78.3	78.2	78.5	78.5
$22H_2O$	396	18	18.3		
$TiO_2,12MoO_3,22H_2O$	2206	100.0	100.0		

B. *Ammoniumtitanmolybdat.* $2(NH_4)_2O,TiO_2,12MoO_3,10H_2O$. — Zu einer konz. Lsg. von $(NH_4)_2MoO_4$ gibt man Ammoniumtitanofluorid in kleinen Anteilen, bis sich die Fl. nicht mehr tiefer gelb färbt, und dann überschüssige HCl. — Kleine gelbe Oktaeder, die auf das polarisierte Licht einwirken. Verliert beim Erhitzen H_2O und NH_3 und hinterläßt ein Gemisch von TiO_2 und MoO_3. L. in W. und den Säuren, vollkommen unl. in den Ammoniumsalzen. Péchard.

				Péchard	
$2(NH_4)_2O$	104	5	5.2		
TiO_2	82	3.9	3.7	3.8	3.8
$12MoO_3$	1728	82.2	83.1	82.7	
$10H_2O$	180	8.6	8		
$2(NH_4)_2O,TiO_2,12MoO_3,10H_2O$	2094	100.0	100.0		

C. *Kaliumtitanmolybdat.* $2K_2O,TiO_2,12MoO_3,16H_2O$. — Aus konz. w. Lsg. von B) und KCl beim Erkalten. — Gelbe Prismen. Verwittert schnell an der Luft. Péchard.

			Péchard	
$2K_2O$	188	8.2	8.4	
TiO_2	82	3.6	4	3.8
$12MoO_3$	1728	75.6	75.3	75.7
$16H_2O$	288	12.6	12.3	
$2K_2O,TiO_2,12MoO_3,16H_2O$	2286	100.0	100.0	

Molybdän und Silicium.

Übersicht: A. *Molybdänsilicide*, S. 1035. — B. *Silicomolybdänsäure*, S. 1036. — C. *Ammoniumsilicomolybdat*, S. 1036. — D. *Molybdänsilicofluoride*, S. 1037. — E. *Silicomolybdate*, S. 1037. — 1. Kaliumsilicomolybdate, S. 1037. — 2. Lithiumsilicomolybdat, S. 1038. — 3. Natriumsilicomolybdate, S. 1038. — 4. Baryumsilicomolybdat, S. 1039. — 5. Strontiumsilicomolybdat, S. 1040. — 6. Calciumsilicomolybdat, S. 1040. — 7. Magnesiumsilicomolybdat, S. 1040. — F. *Molybdän, Silicium und Aluminium*, S. 1040.

A. Molybdänsilicide. — S. a. Warren (*Chem. N.* **78**, (1898) 318; *C.-B.* **1899** I, 407).

a) Mo_2Si_3. — 100 g krist. Si werden mit 250 g eines Gemenges von MoO_3 und MoO_2 (erhalten durch Glühen von $(NH_4)_2MoO_4$) gemischt und im Kohlentiegel mit 1000 Amp. und 50 Volt erhitzt. Die M. wird als Anode in verd. HCl getaucht gegenüber C als Kathode. Das so gereinigte Prod. wird mehrfach abwechselnd rasch mit Königswasser und KOH, dann mit HFl, endlich mit W. behandelt und im Trockenschrank getrocknet. Aus dem Kristallgemenge von Molybdänsilicid, Eisensilicid und Siliciumcarbid kann letzteres durch Schlämmen mit Kadmiumwolframat entfernt werden, das Eisensilicid kann jedoch nicht getrennt werden. Ein fast eisenfreies Prod. wird nur sehr schwer erhalten. — Verbrennt bei 300° in Cl zu $SiCl_4$ und schwarzem Molybdänperchlorid unter Glühen. Vigouroux (*Compt. rend.* **129**, (1899) 1238; *C.-B.* **1900** I, 246).

b) $MoSi_2$. — 1. Aus einer Schmelze mit 70 g MoO_3, 30 g SiO_2, 50 g B_2O_3, 106 g Cu und 120 g Al (mit Kryolith als Flußmittel und Kalk zum Verlangsamen der Rk.). — 2. Aus Molybdänit, SiO_2 und CaC_2. Watts (*Bull. Univ. Wisconsin* Nr. **145**, (1906) 255; *C.-B.* **1908** I, 598). — 3. Aus 10 g MoO_3, 90 g reinem Quarzsand, 100 g Aluminiumgrieß und 125 g Schwefelblumen. Honigschmid (*Monatsh.* **28**, (1907) 1017). — 4. Ein Gemisch von 90 T. 50%ig. von Fe freiem Kupfersilicid und 10 T. amorphem Mo wird 1 Min. 40 Sek. mit 800 bis 900 Amp. und 50 Volt erhitzt, die stahlgraue Schmelze zerkleinert und abwechselnd mit 10%ig. HNO_3 und verd. NaOH behandelt; die zurückbleibenden Kristalle werden nacheinander mit verd. NaOH (1 : 1) und konz. HCl gekocht, auf dem Wasserbad mit konz. HFl behandelt und mit W. gewaschen. Defacqz (*Compt. rend.* **144**, 1424; *C.-B.* **1907** II, 783).

Eisengraue Kristalle mit lebhaftem Metallglanz; vierseitige Prismen mit aufgesetzten Pyramiden, die oft abgestumpft sind. Honigschmid. Nach (4) hellgraue nadelförmige mkr. Oktaeder. Defacqz. $D.^0$ 5.88, Honigschmid; 6.2, Defacqz; $D.^{20.5}$ 6.31. Watts. Nicht magnetisch. Defacqz. — Bleibt an der Luft und beim Erhitzen, selbst beim Glühen in einem lebhaften O-Strom unverändert. Fl wirkt schon bei gewöhnlicher Temp. unter lebhaftem Erglühen ein; Cl gibt beim Erhitzen lange unterhalb Rotglut (350° bis 400°, Defacqz) unter sich ohne weitere Wärmezufuhr fortsetzendem Erglühen krist. $MoCl_5$. Br (im H-Strom darüber geleitet) wirkt bei Rotglut kaum. Honigschmid. Schmelzende Alkalien, Alkalikarbonate und Gemische von KNO_3 und Na_2CO_3, sowie Alkalichlorate verwandeln schnell in ein Gemisch von Silikat und Alkalimolybdat. Defacqz. Na_2CO_3 wirkt bei Weißglut ein; $NaNO_3$ zers. langsam, aber vollständig, Watts. Schm. NaOH zers. rasch. Geschmolzenes $KHSO_4$ reagiert selbst bei Rotglut nicht. KOH in 10%ig. bis 20%ig. Lsg. greift nicht an. Unl. in allen Säuren, selbst in Königswasser und HFl. Nur das Gemisch von HFl und HNO_3 löst augenblicklich unter lebhafter Entw. brauner Stickoxyddämpfe. Honigschmid.

	Ber. von									
	Honigschmid	Defacqz	Honigschmid					Defacqz	
Mo	62.8	63.16	62.86	62.7	62.4	62.7	63.5	63.24	63.02
Si	37.2	36.84	35.7	35.5				36.36	36.60
$MoSi_2$	100.0	100.00						99.60	99.62

B. Silicomolybdänsäure. $SiO_2,12MoO_3,xH_2O$. a) *Mit 26 Mol. H_2O.* — Mercurosilicomolybdat wird mit HCl behandelt. Eindampfen. Über Nachteile der Darst. s. Asch (*Z. anorg. Chem.* **28**, (1901) 273). — Gelbe durchsichtige glänzende große Oktaederwürfel. Schm. bei 45° im Kristallwasser und zers. sich unter 100°. Sll. in W. und verd. Säuren. Überschüssige Alkalikarbonate und NH_3 zersetzen unter Abscheidung von SiO_2. Bildet mit Basen kristallisierbare Salze. Gibt mit KOH keinen unl. Nd. (entgegen Phosphormolybdänsäure), selbst nicht in konz. Lsgg.; dagegen wl. Ndd. mit Cäsium- und Rubidiumsalzen. Ist das empfindlichste Reagenz auf Cäsiumsalze, verwandelt das aus CsCl und $SnCl_4$ (seitheriges Reagenz) entstehende Doppelchlorid in Cäsiumsilicomolybdat. Über andere Analogien und Verschiedenheiten gegenüber Phosphormolybdänsäure vgl. das Original. Parmentier (*Compt. rend.* **94**, 213; *C.-B.* **1882**, 230). Gibt mit wenig Ae. eine schwere ölige, mit mehr Ae. bzw. Wasser nicht in allen Verhältnissen mischbare Lsg. Parmentier (*Compt. rend.* **104**, (1886) 686); Drechsel (*Ber.* **20**, (1887) 1452).

b) *Mit 32 Mol. H_2O. Bzw.* $2H_2O,SiO_2,12MoO_3,30H_2O$. — Zur Lsg. von $2Na_2O,SiO_2,12MoO_3,21H_2O$ wird in der Kälte ein großer Überschuß von verd. H_2SO_4 (1 : 5) hinzugefügt und die Lsg. im Scheidetrichter mit so viel Ae. vermengt, daß nach dem Schütteln freier Ae. zurückbleibt. Es bilden sich drei Schichten: die untere ölige Schicht ist eine Lsg. der freien Säure in Ae., die mittlere das Sulfat der Base mit W. und Ae. vermengt, die obere wss. Ae. Die untere Schicht wird getrennt und mit viel W. vermengt; nach dem Verdunsten des Ae. die wss. Lsg. bei etwa 45° eingeengt. — Prachtvolle große Kristalle. Alkalien zersetzen. Aus ber. Mengen der freien Säure und Chloriden oder Sulfaten kann man die Reihen $2R_2O$- und $1.5R_2O,0.5H_2O,SiO_2,12MoO_3,aq.$ erhalten. Mit Anilin, Pyridin und anderen organischen Basen entstehen gelbe kristallinische Ndd. Asch (*Z. anorg. Chem.* **28**, (1901) 273).

			Asch	
SiO_2	60	2.54	2.62	2.60
$12MO_3$	1728	73.09	73.00	73.23
$32H_2O$	576	24.37	24.38	
$SiO_2,12MoO_3,32H_2O$	2364	100.00	100.00	

c) *Mit 33 Mol. H_2O. Bzw.* $2H_2O,SiO_2,12MoO_3,31H_2O$. — 1. Eine verd. Lsg. des Natriumsilikomolybdats wird mit der fünffachen Menge H_2SO_4 versetzt und Ae. zugefügt; das sich am Boden sammelnde gelbe Öl wird mit überschüssigem W. zers. und bei 30° abgedampft. Die Lsg. der Kristalle wird bei 20° abgedampft. — 2. Man mischt die h. Lsgg. von $(NH_4)_2MoO_4$ und Natriumsilikat im Verhältnis 12 Mol. MoO_3 : 1 Mol. SiO_2 und übersättigt mit der fünffachen Menge H_2SO_4. Ausziehen mit Ae. usw. wie bei (1). Gelbe, oft undurchsichtige, oberflächlich verwitternde Kristalle. Einachsig positiv, ziemlich stark doppelbrechend. Tetragonal; a : c = 1 : 1.007. Kubooktaederähnliche Kombination von o{111}, c{001} und a{100}. (111) : (1$\bar{1}$1) = 70°42′; (111) : (11$\bar{1}$) = 70°10′. Isomorph mit der entsprechenden Wolframverbindung. Vgl. a. Groth (*Chem. Kryst.* **1**, (1906) 130). — Gef. 2.61 % SiO_2, 24.94 H_2O (ber. 2.52, 24.93). Copaux (*Ann. Chim. Phys.* [8] **7**, 118; *C.-B.* **1906** I, 533).

Behandlung mit HNO_3 bei 35° lieferte ein triklines Hydrat mit 15 Mol. H_2O, oder auch fast oder ganz isotrope Kubooktaeder mit 27.5 oder 28.5 Mol. Kristallwasser. Copaux.

Durch Kochen von Natriumtrimolybdat mit Wasser und Kieselsäurehydrat gelingt es nicht, Silicomolybdate darzustellen. Delafontaine.

C. Ammoniumsilicomolybdat. $2(NH_4)_2O,SiO_2,12MoO_3$. a) *Mit x Mol. H_2O (?).* — Durch Mischen von $(NH_4)_2MoO_4$ und Alkalisilikat, beide in HNO_3 gelöst. Die Fl. färbt sich gelb, und es entsteht ein aus kleinen Oktaedern

bestehender kristallinischer Nd. Kann durch Auflösen in W. und Fällen aus der Lsg. durch Zusatz eines Ammoniumsalzes gereinigt werden. PARMENTIER (*Compt. rend.* **92**, 1234; *C.-B.* **1881**, 444; s. a. *Compt. rend.* **94**, 213; *C.-B.* **1882**, 230). — Beim Übersättigen von Kaliumsilikat mit HNO_3 und Zusatz von $(NH_4)_2MoO_4$ entsteht eine gelbe Färbung und bei Ggw. von viel NH_4Cl auch ein citronengelber Nd. Übersättigen mit NH_3 beseitigt die gelbe Färbung; übersättigt man wieder mit HNO_3, so erscheint sie wieder. KNOP (*C.-B.* **1857**, 691 u. 861). Erwärmen auf 60° beschleunigt die B. des Nd. Er löst sich in NH_3 erst ganz allmählich unter Abscheidung einiger Kieselsäureflocken; aber auch reichlicher Zusatz von $(NH_4)Cl$ scheint SiO_2 nur sehr unvollständig abzuscheiden, sodaß die filtrierte Fl. auf Zusatz von Magnesiumammoniumchlorid und NH_3 einen voluminösen, MgO und SiO_2 enthaltenden Nd. abscheidet. RICHTERS (*Dingl.* **199**, (1871) 183). S. auch GRUNDMANN (*Fresenius' quant. Analyse*, 6. Aufl., **1**, 405).

b) *Mit 5 Mol. H_2O.* — Aus H_2SiFl_6 und $6(NH_4)_2O,14MoO_3$. — Glänzende gelbe Kristalle. GIBBS (*Am. Chem. J.* **17**, 167; *J. B.* **1895**, 714).

			GIBBS	
$2(NH_4)_2O$	104	5.24	5.22	5.23
SiO_2	60	3.03	3.00	
$12MoO_3$	1728	87.18		
$5H_2O$	90	4.55	4.20	
$2(NH_4)_2O,SiO_2,12MoO_3,5H_2O$	1982	100.00		

D. Molybdänsilicofluoride. a) *Molybdänisilicofluorid.* — Die Lsg. von Mo_2O_3,aq. in überschüssiger H_2SiFl_6 trocknet an der Luft in der Kälte nicht ein, beim Erwärmen entweicht die überschüssige Säure, und es bleibt eine schwarze Verb., die in H_2SiFl_6 wieder l. ist. NH_3 fällt aus der Lsg. dunkelbraune Flocken, aus denen die ammoniakalische Fl. allmählich Mo_2O_3 auszieht, unter Zurücklassung von SiO_2. BERZELIUS.

b) *Molybdändioxydsilicofluorid.* — Die saure Lsg. gibt bei freiwilligem Verdunsten, wobei sie sich etwas bläut, eine schwarze amorphe M., aus der W. die blaue Verb. zieht, während das neutrale Salz als pechschwarzes Pulver zurückbleibt. Dieses zerfällt bei längerer Einw. des W. in sich lösendes saures und zurückbleibendes basisches Salz; in Säuren löst es sich unzersetzt. Die saure Lsg. verhält sich gegen NH_3 ähnlich wie a). BERZELIUS.

c) *Molybdäntrioxydsilicofluorid.* — H_2SiFl_6 liefert mit MoO_3 eine gelbliche Lsg., die beim Abdampfen einen gelben undurchsichtigen Rückstand hinterläßt, nicht vollständig (mit gelber Farbe) in W. löslich. BERZELIUS.

E. Silicomolybdate. — S. a. C). — 1. *Kaliumsilicomolybdate.* a) $3K_2O,2(SiO_2,12MoO_3),28H_2O$. *Bzw.* $1.5K_2O,0.5H_2O,SiO_2,12MoO_3,13.5H_2O$ (ASCH); *bzw.* H_2O, $3K_2O,2[SiO_2,12MoO_3],27H_2O$ (COPAUX). — 1. Aus 1 Mol. der Verb. b) und 6 Mol. HCl. ASCH (*Z. anorg. Chem.* **28**, (1901) 273). — 2. Eine äquimolekulare Lsg. der Säure B) und der Verb. b) wird bei 45° bis 50° bis zum Trübwerden eingedampft, ASCH, und bis 15° bis 20° abgekühlt. COPAUX (*Ann. Chim. Phys.* [8] **7**, 118; *C.-B.* **1906** I, 533). — 3. Ein Mol. der Säure B) wird mit 2 Mol. KNO_3 vermengt. So neben freier Säure. ASCH. — Matte, gelbe Täfelchen. ASCH. Monoklin prismatisch; a : b : c = 1.200 : 1 : 0.860. β = 102°21′. Sechsseitige Tafeln nach b{010}, mit a{100}, r{101}, ρ{10$\bar{1}$}, o{111}. ω{11$\bar{1}$}. Häufig Zwillinge. (101) : (100) = 46°24′; (101) : ($\bar{1}$01) = *70°50′; (111) : (1$\bar{1}$1) = *63°50′; (111) : (100) = 54°10′; (11$\bar{1}$) : (1$\bar{1}\bar{1}$) = *74°50′; (11$\bar{1}$) : (111) = 84°6′; ($\bar{1}$11) : (111) = 57°10′ ($\bar{1}$11) : (101) = 74°53′. COPAUX. Vgl. a. GROTH (*Chem. Kryst.* **2**, (1908) 628). Nur in Ggw. eines Säureüberschusses haltbar; in Berührung mit W. verwandelt es sich, wird milchig, dann löst es sich vollkommen. COPAUX. Verhalten gegen $AgNO_3$ s. ds. Handb. V, **2**, Nachträge. ASCH.

	Berechnet von ASCH		ASCH	COPAUX
$1.5K_2O$	141	6.46	6.60	6.75
SiO_2	60	2.75	2.76	2.82
$12MoO_3$	1728	79.23	79.05	79.40
$14H_2O$	252	11.56	11.72	11.58
$1.5K_2O,SiO_2,12MoO_3,14H_2O$	2181	100.00	100.13	100.55

Für H_2O gef. 11.53 bis 11.63%. COPAUX.

b) $2K_2O,SiO_2,12MoO_3$. α) *Mit x Mol. H_2O (?).* — Wie das Ammoniumsalz [s. S. 1036]. Parmentier (*Compt. rend.* **92**, 1234; *C.-B.* **1881**, 444; s. a. *Compt. rend.* **94**, 213; *C.-B.* **1882**, 230).

β) *Mit 16 Mol. H_2O.* — Aus dem Natriumsalz und der ber. Menge KCl. — Gelbe hexagonale Prismen. Verwittert an der Luft leicht und verliert bald den Glanz; ll. in W. Das elektrische Leitvermögen wächst gleichmäßig bis zu einer bestimmten Verdünnung, erst bei sehr verd. Lsgg. plötzlich schneller, noch mehr bei Erhöhung der Temp. Verhalten gegen HCl und gegen Na_2CO_3 wie beim Natriumsalz. Asch.

			Asch (Mittel)
$2K_2O$	188	8.30	8.45
SiO_2	60	2.65	2.62
$12MoO_3$	1728	76.32	76.30
$16H_2O$	288	12.73	12.34
$2K_2O,SiO_2,12MoO_3,16H_2O$	2264	100.00	99.71

γ) *Mit 18 Mol. H_2O.* — Bei 40°. Hexagonal. a : c = 1 : 0.6809. Prisma {10$\bar{1}$0} mit Pyramide {10$\bar{1}$1}. (10$\bar{1}$1) : (01$\bar{1}$1) = *36°, (10$\bar{1}$1) : (10$\bar{1}$0) = 51°50′. Ziemlich starke negative Doppelbrechung; rechtsdrehend. Copaux. Groth (*Chem. Kryst.* **2**, (1908) 633). Verwittert. Zersetzt sich allmählich. — Gef. 8.34% K_2O, 77.18 SiO_2,$12MoO_3$, 14.15 bis 13.84 H_2O (ber. 8.17, 77.74, 14.08). Copaux.

2. *Lithiumsilicomolybdat.* $2Li_2O,SiO_2,12MoO_3,29H_2O$. — Durch Abdampfen in der Kälte in regulären, abgeplatteten Oktaedern, einfachbrechend, verwittert etwas. Sll. in Wasser. Copaux.

		Copaux
Li_2O	2.53	2.48
SiO_2	2.54	2.05
MoO_3	72.90	72.35
H_2O	22.02	21.96 bis 22.11
$2Li_2O,SiO_2,12MoO_3,29H_2O$	99.99	

3. *Natriumsilicomolybdate.* a) $3Na_2O,2(SiO_2,12MoO_3),17H_2O$. *Bzw.* $1.5Na_2O,0.5H_2O,SiO_2,12MoO_3,16.5H_2O$ (Asch); *bzw.* $H_2O,3Na_2O,2(12MoO_3,SiO_2),32H_2O$ (Copaux). — 1. Aus 1 Mol. b,γ) und 6 Mol. HCl. Asch. — 2. Beim Abkühlen einer bei 35° konz. Mischung gleicher Teile von b,γ) und Silicomolybdänsäure. Copaux. Analog (2) bei E,a). Asch. — 3. Entsprechend (3) bei 1,a). Asch. — Matte, gelbe Täfelchen. Asch. Monoklin prismatisch; a : b : c = 1.341 : 1 : 0.999. β = 100°28′. Sechsseitige Tafeln nach b{010} mit a{100}, r{101}, p{10$\bar{1}$}, o{111}, ω{11$\bar{1}$}, ξ{12$\bar{1}$}. (101) : (100) = 46°42′; (10$\bar{1}$) : (100) = *60°12′; (111) : (1$\bar{1}$1) = 72°4′; (111) : (100) = 56°19′; (11$\bar{1}$) : (1$\bar{1}$1) = *81°53′; (11$\bar{1}$) : (100) = *67°57′; (111) : (11$\bar{1}$) = *78°0′; (12$\bar{1}$) : (010) = 27°57′. Luftbeständig. Copaux. Vgl. a. Groth (*Chem. Kryst.* **2**, (1908) 629).

			Asch
$1.5Na_2O$	93	4.25	4.23
SiO_2	60	2.74	2.85
$12MoO_3$	1728	79.02	78.70
$17H_2O$	306	13.99	14.20
$1.5Na_2O,SiO_2,12MoO_3,17H_2O$	2187	100.00	99.98

		Copaux
Na_2O	4.27	4.14
SiO_2	2.77	2.80
MoO_3	79.32	78.85
H_2O	13.63	13.68 bis 13.55
$3Na_2O,2SiO_2,24MoO_3,33H_2O$	99.99	

b) $2Na_2O,SiO_2,12MoO_3$. α) *Mit x Mol. H_2O.* — Wie das Ammoniumsalz (s. S. 1036). Parmentier.

β) *Mit 14 Mol. H_2O.* — Man erhitzt unter Druck bei 150° 7 bis 8 Stunden ein Gemisch von Na_2SiO_3 und MoO_3 (12 Mol. MoO_3, 1 Mol. SiO_2, 2 Mol. Na_2O; 100 g W. auf 50 g MoO_3). Die strohgelb gewordene Fl. wird bei 40° abgedampft. — Gelbe luftbeständige Kristalle; triklin pinakoidal. a : b : c = 1.633 : 1 : 0.544. α = 90°37′; β = 94°21′; γ = 83°30′. Kurze Prismen von a{100}, m{110}, μ{1$\bar{1}$0}, am Ende r{101}, y{12$\bar{1}$}. (100) : (010) = 96°28′; (100) : (001) = 85°41′; (010) : (001) = 89°53′; (110) : (100) = *63°13′; (1$\bar{1}$0) : (100) = *53°48′; (110) : (101) = *79°38′; (1$\bar{1}$0) : (101) = *77°30′; (101) : ($\bar{1}$21) = *59°4′. — Gef. 5.56% Na_2O, 2.85 SiO_2, 79.16 MoO_3, 11.46 bis 11.52 H_2O (ber. 5.73, 2.79, 79.84, 11.64). Copaux. Vgl. a. Groth (*Chem. Kryst.* **2**, (1908) 631).

γ) *Mit 21 Mol. H_2O.* — Eine sd. Lsg. von $Na_2SiO_3,9H_2O$ wird mit MoO_3 allmählich abgesättigt (die anfangs entstehende Ausscheidung gallertartiger Kieselsäure verschwindet bei weiterem Eintragen von MoO_3 zum großen Teil wieder) und bei ungefähr 45° beinahe bis zur Sirupdicke eingedampft. — Große gelbe Kristalle, anscheinend monoklin. Molekulargröße 1912 (das Kristallwasser nicht in Betracht gezogen). Durch Umsetzung mit Chloriden (bzw. Nitraten oder Sulfaten) werden entsprechende Kieselmolybdate gewonnen. Mit organischen Basen, wie mit Anilin, Pyridin, Chinolin usw. entstehen in W. wl. gelbe Pulver. Verhalten gegen $AgNO_3$ s. bei „Ag und Mo“ (ds. Handb. V, **2**, Nachträge); gegen HCl s. bei 1, a). Mit Na_2CO_3 entsteht $4(Na_2O,3MoO_3)$ neben SiO_2 und CO_2. Asch (*Z. anorg. Chem.* **28**, (1901) 273).

			Asch (Mittel)
$2Na_2O$	124	5.24	5.18
SiO_2	60	2.62	2.63
$12MoO_3$	1728	75.46	75.03
$21H_2O$	378	16.50	16.87
$2Na_2O,SiO_2,12MoO_3,21H_2O$	2290	100.00	99.71

δ) *Mit 22 Mol. H_2O.* — Darst. wie β), aber Verdampfen bei gewöhnlicher Temp. — Trikline, wegen starker Verwitterung unmeßbare Kristalle. — Gef. 17.14 bis 17.20% H_2O (ber. 17.15). Copaux.

4. *Baryumsilicomolybdat.* $2BaO,SiO_2,12MoO_3,xH_2O$. α) *Mit 16 Mol. H_2O.* — Durch Kristallisation bei 50°. — Stark glänzende luftbeständige Kristalle monoklin prismatisch. a : b : c = 1.811 : 1.554. β = 104°15′. Sechsseitige Prismen von m{110} und a{100}, am Ende q{011} und c{001}. (100) : (001) = *75°45′; (110) : (100) = *60°20′; (011) : (100) = 82°10′; (011) : (001) = *56°25′; (011) : (110) = 37°40′. — Gef. 12.06% H_2O (ber. 12.08). Copaux. Vgl. a. Groth (*Chem. Kryst.* **2**, (1908) 637).

β) *Mit 22 Mol. H_2O.* — Durch Kristallisation bei 30° bis 32°. — Trigonal. a : c = 1.2865. α = 88°4′. Tafeln nach c{111} mit r{100} und s{11$\bar{1}$}. (100) : (010) = 91°52′; (100) : (111) = 56°4′; (11$\bar{1}$) : (1$\bar{1}$1) = *110°20′; (11$\bar{1}$) : (111) = 71°24′. Einachsig negativ, ziemlich stark doppelbrechend. Verwittert. — Gef. 12% BaO, 70.73 (SiO_2,12MoO_3), 15.80 H_2O, Summe 98.53 (ber. 12.31, 71.79, 15.89). Copaux. Vgl. a. Groth (*Chem. Kryst.* **2**, (1908) 644).

γ) *Mit 24 Mol. H_2O.* — Durch Umsetzung des Natriumsalzes 3, b, γ). — Gelbe Kristalle. Verlieren an der Luft bald einen Teil ihres Kristallwassers und werden matt. Ll. in Wasser. Asch.

			Asch (Mittel)
2BaO	306	12.11	12.07
SiO_2	60	2.38	2.57
$12MoO_3$	1728	68.40	68.94
$24H_2O$	432	17.10	16.42
$2BaO,SiO_2,12MoO_3,24H_2O$	2526	100.00	100.00

δ) *Mit 29 Mol. H_2O.* — Durch freiwilliges Verdunsten bei 20°. — Reguläre, abgeplattete, isotrope Oktaeder. Verwitternd. — Gef. 19.88% H_2O (ber. 19.94). Copaux.

5. *Strontiumsilicomolybdat.* $2SrO,SiO_2,12MoO_3,26H_2O$. — Durch freiwilliges Verdunsten in der Kälte oder bei 30° bis 35°. — Trigonal; $a:c = 1:2.639$. $\alpha = 56°44'$. Tafeln nach c{111}, begrenzt von {100}. $(100):(0\bar{1}0) = 69°16'$; $(100):(111) = *71°50'$. Vgl. a. Groth (*Chem. Kryst.* **2**, (1908) 645). Einachsig negativ, schwach doppelbrechend. Verwittert oberflächlich. — Gef. 8.47% SrO, 72.25 ($SiO_2,12MoO_3$), 18.96 bis 19.17 H_2O (ber. 8.41, 72.59, 19). Copaux.

6. *Calciumsilicomolybdat.* $2CaO,SiO_2,12MoO_3,xH_2O$. α) *Mit 24 Mol. H_2O.* — Darst. und Eigenschaften wie bei 4, c). Asch.

			Asch (Mittel)
2CaO	112	4.80	5.01
SiO_2	60	2.57	2.38
$12MoO_3$	1728	74.10	74.30
$24H_2O$	432	18.53	18.35
$2CaO,SiO_2,12MoO_3,24H_2O$	2332	100.00	100.04

β) *Mit 26 Mol. H_2O.* — Bei 20°. — Wie das Sr-Salz, aber einachsig positiv, sehr wenig doppelbrechend. Verwittert oberflächlich. — Gef. 4.92% CaO, 75.03 ($SiO_2,12MoO_3$), 19.83 H_2O, Summe 99.78 (ber. 4.73, 75.51, 19.76). Copaux.

γ) *Mit 31 Mol. H_2O.* — Bei 10°. — Reguläre abgeplattete isotrope, verwitternde Oktaeder. Copaux.

7. *Magnesiumsilicomolybdat.* $2MgO,SiO_2,12MoO_3$. α) *Mit 30 Mol. H_2O.* — Durch Umsetzung des Natriumsalzes (s. S. 1039). — Gelb. Asch.

			Asch (Mittel)
2MgO	80.6	3.35	3.45
SiO_2	60	2.49	2.54
$12MoO_3$	1728	71.74	71.41
$30H_2O$	540	22.42	22.52
$2MgO,SiO_2,12MoO_3,30H_2O$	2408.6	100.00	99.92

β) *Mit 31 Mol. H_2O.* — Bei 15° oder 35°. — Gelbe einfachbrechende reguläre abgeplattete Oktaeder, sehr leicht verwitternd. Sll. — Gef. 3.71% MgO, 74.38 ($SiO_2,12MoO_3$), 23.12 bzw. 23.19 H_2O (ber. 3.32, 73.68, 23). Copaux.

F. Molybdän, Silicium und Aluminium. a) *Aluminiummolybdänsilicid.* — Durch Zusammenschmelzen von 79 T. K_2SiFl_6, 50 T. Al und 14 T. 2KFl, MoO_2Fl_2 im Perrot'schen Ofen. — Gut ausgebildete Kristalle. A. J. Kieser (*Dissert., Würzburg* **1905**). Vgl. Manchot u. Kieser (*Ann.* **337**, (1904) 360).

b) *Aluminiumsilicomolybdat.* $2Al_2O_3,3(SiO_2,12MoO_3),93H_2O$. — Man verdunstet in Ggw. von gelöschtem Kalk die Lsg. von 3 Mol. Silicomolybdänsäure mit 4 Mol. $AlCl_3$ bei gewöhnlicher Temp. — Bei 15° bis 35° in regulären gelben durchsichtigen isotropen abgeplatteten Oktaedern. — Gef. 2.61% Al_2O_3, 2.40 SiO_2, 22.76 bzw. 22.74 H_2O (ber. 2.82, 2.50, 23.11). Copaux.

c) *Natriumaluminiumsilicomolybdat. Bzw. Molybdatsodalith.* $4(Na_2O,Al_2O_3,2SiO_2),Na_2MoO_4,7H_2O$. — 6 g Kaolin, 6 g NaOH, 15 g $3Na_2O,7MoO_3$ werden mit 45 ccm W. 78 Stunden bei 195° bis 215° erhitzt. Apparatur s. Original. — Amorph. Klar l. in HCl. Diese Lsg. färbt sich durch Sn blau, mit KSCN rot; H_2S fällt braunes Molybdänsulfid. Thugutt (*Z. anorg. Chem.* **2**, (1892) 65, 113; *J. B.* **1892**, 655).

		Thuguтt
Na_2O	17.64	17.48
Al_2O_3	29.02	29.30
SiO_2	34.14	34.50
Na_2MoO_4	10.24	9.90
H_2O	8.96	9.35
$4(Na_2O.Al_2O_3.2SiO_2),Na_2MoO_4.7H_2O$	100.00	100.53

Ein Molybdat führender *Sulfatkalinatronsodalith* entsteht beim Erhitzen von Kaolin mit KOH und Natriummolybdat. Thuguтt.

Molybdän und Chrom.

A. *Chrom, Molybdän und Sauerstoff.* a) *Molybdändioxydchromate.* α) *Basisch.* — Wird aus β) oder γ) durch NH_3 gefällt. — Graugelbe, in W. unl. Flocken. Berzelius.

β) *Normal.* — Die hellgelbe wss. Lsg. gibt bei freiwilligem Verdunsten weiße oder blaßgelbe Kristallschuppen oder efflorescierende Nadeln; nach völligem Trocknen weiß. Berzelius.

γ) *Molybdändichromate.* — Die braune wss. Lsg. trocknet zu einer braunen, nicht kristallinischen, gleichsam verwitterten M. ein; unverändert l. in Wasser. Berzelius.

b) *Chromimolybdat.* — Ammoniummolybdat gibt mit wss. $CrCl_3$ einen apfelgrünen Nd., Moser, in überschüssigem Molybdat löslich. Berzelius (*Pogg.* **6**, (1826) 384). — Durch Zusammenschmelzen von $CrCl_3$ mit Natriummolybdat erhält man diese Verb. nicht. H. Schultze.

c) *Chrommolybdänsäure.* α) $Cr_2O_3,12MoO_3,28H_2O$. — Ein Überschuß von $HgNO_3$ wird einer Lsg. der Verb. B) zugefügt, der Nd. durch Dekantieren gewaschen, in W. suspendiert, mit verd. HCl zers. und filtriert. Das Filtrat wird zuerst auf dem Wasserbad, dann über H_2SO_4 zur Trockne gebracht. — L. in W. mit Nelkenfarbe. — Gef. 6.14 % Cr_2O_3, 20.50 H_2O (ber. 6.38, 21.14). Hall (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 692; *C.-B.* **1907** II, 521).

β) *Von nicht angegebener Zusammensetzung.* — Wss. CrO_3 löst in der Siedhitze MoO_3 zu einer gelben Fl., die bei Überschuß von MoO_3 zu einer gelben durchsichtigen Gallerte gesteht. Die filtrierte Lsg. liefert beim Abdampfen einen gelbbraunen durchsichtigen Firnis. W. zersetzt in einen sich zuerst lösenden braunen Teil und in ein blaßgelbes Pulver, das sich in mehr W. ebenfalls löst. Berzelius.

B. *Ammoniumchrommolybdat.* $3(NH_4)_2O,Cr_2O_3,12MoO_3.20H_2O$. — 1. Wie $3(NH_4)_2O,Al_2O_3,12MoO_3,20H_2O$ [S. 1032] dargestellt. Struve. — 2. Durch Kochen von Ammoniumchromalaun mit Ammoniumparamolybdat. Hall. — Kleine rosenrote quadratische Tafeln. Struve. Blaßrote Kristalle. Hall. Verliert bei 100° 7.66 (für 10 Mol. ber. 7.51), bei 120° noch 1.53 (für 2 Mol. ber. 1.53) % H_2O. Nach dem Glühen bleibt ein Gemenge von Cr_2O_3 und MoO_3 zurück. Struve.

	Ber. von Hall	Struve			Hall		
$3(NH_4)_2O$	6.51		6.77	6.54			6.54
Cr_2O_3	6.34	6.78	6.47	6.48	6.58	6.67	6.37
$12MoO_3$	72.13	72.11					
$20H_2O$	15.02						
$3(NH_4)_2O,Cr_2O_3,12MoO_3,20H_2O$	100.00						
Glühverlust	21.53	21.45			21.39		21.37

C. *Chromisulfomolybdate.* — K_2MoS_4 gibt mit Chromisalzen einen dunkelbraunen, nach dem Trocknen etwas grünlichen Nd. — K_4MoS_5 fällt dunkelrot. Berzelius.

D. *Chromimolybdänoxybromid.* $CrMo_3O_4Br_4$. *Mit 2 Mol. H_2O oder wasserfrei.* [Cr_2O_3, $Mo_6O_5Br_8$(?)] — In viel Alkali gelöstes $Mo_3(OH)_2Br_4$ [s. S. 947] wird

durch $K_2Cr_2O_7$ nicht verändert. Zusatz von Essigsäure oder einer anderen Säure färbt die Lsg. intensiv dunkelrot, bei noch mehr Säure fällt D) als dunkelpurpurbraunes Pulver nieder; nach dem Waschen und Trocknen harte rein schwarze Stücke. — Zers. sich heftig beim Erhitzen und zerstäubt dabei. Anscheinend ganz unl. in verd. Säuren. Konz. HCl löst in der Hitze, scheidet aber sofort einen Nd. ab, der dunkler als $Mo_3Cl_2Br_4, 3H_2O$ [S. 949] ist; die Lsg. enthält dann $CrCl_3$, aber weder MoO_2 noch MoO_3. — Alkalien zers. und lösen mit gelber Farbe; aus den Lsgg. scheidet wenig Säure gelbes, sich wieder lösendes $Mo_3(OH)_2Br_4$, mehr immer dunkler werdende Gemische von Oxydhydrat und Chromat, zuletzt nur letzteres ab. — Unl. oder wl. in Alkalichromaten. Atterberg.

			oder:			Atterberg a)	b)	c)
CrO_3	100.5	13.21	CrO_3	100.5	13.87	11.85	13.48	14.78
3Mo	288	37.87	3Mo	288	39.75	39.76	40.18	40.35
4Br	320	42.08	4Br	320	44.17	41.64	43.94	43.77
$O,2H_2O$	52	6.84	O	16	2.21			
$CrMo_3O_4Br_4,2H_2O$	760.5	100.00	$CrMo_3O_4Br_4$	724.5	100.00			

a) war „in gelinder Wärme", b) [und wahrscheinlich auch c)] bei 100° getrocknet. Atterberg.

E. *Kaliumchromimolybdate.* a) $3K_2O,Cr_2O_3,12MoO_3,20H_2O$. — 1. Wie $3K_2O, Al_2O_3,12MoO_3,20H_2O$ [S. 1033]. Struve. — 2. Durch Kochen einer wss. Lsg. von 75 g $3K_2O,7MoO_3,4H_2O$ und einer Lsg. von 30 g Kaliumchromalaun. Hall. — Rosenrote luftbeständige Tafeln. Schm. beim Erhitzen, erstarrt beim Erkalten grünrötlich kristallinisch und ist dann swl. in W. und Säuren. Verliert bei 100° 7.27% H_2O (für 10 Mol. ber. 7.13). Löst sich bei 17° in 38.51 T. W. Die Lsg. gibt mit Silbersalz einen weißen, ins Rötliche spielenden amorphen Nd., der MoO_3, Cr_2O_3 und Ag_2O enthält, sich aber beim Auswaschen zersetzt. Struve. Wird die Verb. aus H_2SO_4 enthaltenden Lsgg. kristallisiert, so wird kein kaliumärmeres Salz derselben Chrommolybdänsäure erhalten. Solange nicht mehr als 3 Mol. H_2SO_4 auf 1 Mol. der Verb. vorhanden sind, tritt keine Änderung ein (nur der Kristallwassergehalt verändert sich, da sich aus der sauren Lsg. eine Verb. mit 24 Mol. H_2O ausscheidet). Bei größerem Säuregehalt wird die Ausbeute an Verb. a) geringer, und daneben scheidet sich ein sehr saures Kaliummolybdat und schließlich Kaliumchromalaun aus. Beim Kristallisieren aus wss. KOH entstehen an K_2O reichere Salze ($7K_2O,2Cr_2O_3,24MoO_3,32H_2O$ und $4K_2O,Cr_2O_3,12MoO_3,15H_2O$ [s. unter b) und c)]. Aus Dialysierungsversuchen ergibt sich, daß sich das Salz als $3K_2O,Cr_2O_3,12MoO_3$ in Lsg. befindet. Lsgg. von Pb, Ag, Hg', Bi, Ca, Cs, Rb und Fe geben Ndd. Hall.

	Ber. von Hall	Struve		Hall	
K_2O	11.18				
Cr_2O_3	6.02	6.25	5.90	5.94	5.93
MoO_3	68.53				
H_2O	14.27	14.26	14.27		
$3K_2O,Cr_2O_3,12MoO_3,20H_2O$	100.00				
$9K_2O$	33.54		33.56	33.72	
$6KCl,2CrCl_3$	30.37		30.47		

b) $7K_2O,2Cr_2O_3,24MoO_3,32H_2O$. — Man löst 2.5 g der Verb. a) in 150 ccm W., gibt n. KOH (1 Mol. K_2O auf 1 Mol. der Verb. a)) vorsichtig zu und verdampft auf 40 ccm. [Vgl. a. unter a).] — Gef. 6.14 bzw. 6.20% Cr_2O_3, 11.50 H_2O (ber. 6.09, 11.53). Hall.

c) $4K_2O,Cr_2O_3,12MoO_3,15H_2O$. — Man setzt in wss. Lsg. zu 1 Mol. der Verb. a) 2 Mol. K_2O, filtriert von einer sehr kleinen Menge $Cr(OH)_3$ ab und verdampft. [Vgl. a. unter a).] — Gef. 6.02% Cr_2O_3, 10.64 H_2O (ber. 6.01, 10.69). Hall. — Über eine Verb. mit 20 Mol. H_2O s. Original.

d) $K_2O,Cr_2O_3,3MoO_3$. — Man erhitzt das Gemisch äqu. Mengen von $K_2Cr_2O_7$ und MoO_3 im Porzellantiegel erst gelinde, dann höher (O-Entwicklung) bis zur gleichförmigen Schmelze und befreit von l. Verbb. durch Behandeln mit h. W. — Braunes weiches loses Pulver. HCl löst zu grüner Fl., die Chlor abgibt. — Gef. 11.47% K, 14.78 Cr, 43.45 Mo (ber. 11.51, 15.44, 42.42). Bradbury (*Z. anorg. Chem.* **7**, (1894) 43).

F. *Baryumchromimolybdate.* a) $4BaO,Cr_2O_3,12MoO_3,15H_2O$. — Aus 7.3 g $BaCl_2,2H_2O$ und 2.5 g der Verb. E, a). Hall.

		Hall	
BaO	22.02	21.28	22.24
Cr_2O_3	5.47	5.44	5.44
MoO_3	62.15		
H_2O	10.36	10.00	10.80
$4BaO,Cr_2O_3,12MoO_3,15H_2O$	100.00		

Über eine Verb. mit 18 Mol. H_2O, sowie über $0.85K_2O,2.15BaO,Cr_2O_3,12MoO_3,20H_2O$ s. Original. S. ferner auch bei $3(NH_4)_2O,Cr_2O_3,12MoO_3,20H_2O$, S. 1041.

b) $5BaO,Cr_2O_3,12MoO_3,16H_2O$. — Wie bei a), außerdem noch Zusatz einer 2 Aeq. $Ba(OH)_2$ enthaltenden Lsg. Stehenlassen des flockigen Nd. während mehrerer Tage bei 60° bis 70°. — Gef. 25.16% BaO, 5.26 Cr_2O_3, 10.10 H_2O (ber. 26.08, 5.18, 9.82). Hall.

c) $(NH_4)_2O,22BaO,Cr_2O_3,12MoO_3,20H_2O$. — Durch Zusatz von $BaCl_2$ zur Lsg. des Ammoniumchrommolybdats. Hall.

			Hall	
$(NH_4)_2O$	1.55	1.68		
BaO	12.86	12.87	12.84	12.39
Cr_2O_3	5.81	6.00	6.05	
MoO_3	66.03			
H_2O	13.75	13.67		
$(NH_4)_2O,22BaO,Cr_2O_3,12MoO_3,20H_2O$	100.00			
Verlust beim Verbrennen	15.30	15.35	15.26	

G. *Chromisilicomolybdat.* $2Cr_2O_3,3(SiO_2,12MoO_3),93H_2O$. — Wie das Al-Salz [s. S. 1040]. — Dunkelgrün, undurchsichtig. — Gef. 4.29% Cr_2O_3, 2.73 SiO_2, 22.57 H_2O (ber. 4.14, 2.46, 22.79). Copaux (*Ann. Chim. Phys.* [8] **7**, 118; *C.-B.* **1906** I, 533).

Molybdän und Wolfram.

Molybdändioxydwolframat. — Ammoniumwolframat gibt mit der Lsg. von MoO_2 in HCl eine satt purpurrote Fl., aus der, wenn sie konz. ist, Ammoniumchlorid die rote Verb. fällt, sodaß die Fl. nur blaßrot bleibt. — Der auf dem Filter zuerst mit wss. NH_4Cl, dann mit A. von D. 0.86 gewaschene, hierauf ausgepreßte und getrocknete Nd. ist dunkelpurpurfarbig, luftbeständig und völlig l. in Wasser. Die verd. Fl. entfärbt sich an der Luft allmählich durch B. von Wolframmolybdänsäure. NaOH scheidet daraus Molybdändioxydhydrat ab. NH_3 entfärbt augenblicklich und fällt nach einiger Zeit ein weißes Pulver, aus dem NaOH Molybdändioxyd abscheidet. Berzelius.

A. J. Kieser.

URAN.

Ältere grundlegende Arbeiten.

Klaproth. *Beiträge* **2**, 197; *Crell. Ann.* **1789** II, 387.
Richter. *N. Gegenst. der Chem.* **1**, 1; **9**, 36. — *Gehl.* **4**, (1804) 402.
Bucholz. *Beiträge* **1**, 62; *Gehl.* **4**, (1804) 17 u. 134.
Lecanu u. Serbat. *J. Pharm.* **9**, (1823) 141; *Schw.* **44**, (1825) 35.
Laugier. *J. Pharm.* **9**, (1823) 145; *Schw.* **44**, (1825) 40.
Lecanu. *J. Pharm.* **11**, (1825) 279.
Arfvedson. *Pogg.* **1**, (1824) 245; *Schw.* **44**, (1825) 8.
Berzelius. *Pogg.* **1**, (1824) 359; *Schw.* **44**, (1825) 191. — *Berz. J. B.* **22**, (1843) 116.
Brande. *Quart. J. Sc.* **14**, (1823) 86; *Schw.* **44**, (1825) 1.
Peligot. *Compt. rend.* **12**, (1841) 735; *J. prakt. Chem.* **23**, (1841) 494. — *Compt. rend.* **22**, (1846) 487; *J. prakt. Chem.* **38**, (1846) 152. — *Compt. rend.* **42**, 73; *J. B.* **1856**, 585. — *J. Pharm.* **27**, (1841) 522; *Ann.* **41**, (1841) 141; *J. prakt. Chem.* **24**, (1841) 442. — *Ann. Chim. Phys.* [3] **5**, (1842) 5; **12**, (1844) 549; **22**, (1848) 329; [4] **17**, (1869) 368; *J. B.* **1847/48**, 418; **1868**, 227.
Ebelmen. *Ann. Chim. Phys.* [3] **5**, (1842) 189; *Ann.* **43**, (1842) 286; *J. prakt. Chem.* **27**, (1842) 385.
Rammelsberg. *Pogg.* **55**, (1842) 318; **56**, (1842) 125; **59**, (1843) 1. — *Ber.* **5**, (1872) 1003.
Wertheim. *J. prakt. Chem.* **29**, (1842) 207.
Hermann. *Über einige Uranverbb., Göttingen* **1861**; *J. B.* **1861**, 258.
Drenckmann. *Z. ges. Naturw.* **17**, 113; *J. B.* **1861**, 255.
Bolton. *On the fluorine compounds of uranium, Berlin* **1866**; *J. B.* **1866**, 209.

Etymologische Erklärung des Namens s. bei Diergart (*Chem. Ztg.* **23**, 103; *C.-B.* **1900** II, 416) und Von Freudenberg (*J. prakt. Chem.* [2] **61**, 497; *C.-B.* **1900** II, 416).

Übersicht: I. Geschichte, S. 1044. — II. Vorkommen, S. 1045. — III. Darstellung und Reinigung, S. 1048. — IV. Physikalische Eigenschaften, S. 1050. — V. Chemisches Verhalten, S. 1051. — VI. Atomgewicht, Wertigkeit und Charakter, S. 1053. — Uran und seine Verbindungen im allgemeinen, S. 1054.

I. Geschichte. — UO_3 wurde von Klaproth 1789 in der Pechblende und in dem Uranglimmer entdeckt. Das durch Weißglühen von Uranouranioxyd mit Kohle und auf andere Weise erhaltene UO_2 wurde dann lange Zeit für metallisches U, demgemäß das Uranouranioxyd für UO_2 gehalten, welche Auffassung durch die Zus. der Uranylsalze wesentlich begünstigt wurde. Erst Peligot entdeckte 1841 O in dem bis dahin für U angesehenen Körper und stellte sauerstofffreie U-Verbb. dar. Demgemäß erteilte man den Oxyden des Urans

Uranooxyd	Uranouranioxyd	Uranioxyd

anfangs die Formeln

U	UO	U_2O_3,

worin U = 204 (nach Arfvedson und Berzelius = 217), wenn O = 8, oder U = 408, wenn O = 16 gesetzt wird. Nach Peligot wurden diese Formeln ersetzt durch:

UO	U_3O_4	U_2O_3,

worin U = 120, wenn O = 16 gesetzt wird, indem sich das alte Uranatom als 3UO (3 × 136 = 408) entpuppt hatte. Endlich stellte Mendelejeff (*Ann. Suppl.* **8**, (1872) 178) U in die vom Cr, Mo und W gebildete Gruppe des periodischen Systems und gelangte, indem er das Atomgewicht zu 240 verdoppelte, zu den durch Roscoe's Unterss. wesentlich gestützten Formeln

$$UO_2 \qquad U_3O_8 \qquad UO_3.$$

Die technische Darst. von Uranverbindungen ist hauptsächlich durch Patera eingeführt. — Über die Bedeutung des U in der Geschichte der radioaktiven Stoffe s. ds. Handb. III, **2**, 1. — Zur Geschichte s. a. Zimmermann (*Ann.* **213**, (1882) 285; **216**, (1883) 22).

II. Vorkommen. A. *Allgemeines.* — Fast alle im folgenden aufgezählten Erze sind mineralogische Seltenheiten. Im Cleveit wurde zuerst neben Argon auch Helium nachgewiesen. Alle sind radiumhaltig und senden unsichtbare Strahlen aus [genaueres hierüber vgl. ds. Handb. III, 2], die lichtabhaltende Stoffe durchdringen und auf die photographische Platte einwirken. Dies ist nach Baskerville ein einfaches Erkennungszeichen für uranhaltige Mineralien. Von bergwirtschaftlicher Bedeutung sind von allen Uranerzen gegenwärtig nur Uranpecherz mit seinen zahlreichen Zersetzungs-Prodd., Carnotit und in geringerem Maße noch Samarskit. Katzer (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **57**, (1909) 313). Über die Einw. auf die photographische Platte vgl. a. Afanassieff (*J. russ. phys. Ges.* **32**, [Physik. Teil] 103; *C.-B.* **1900** II, 415). Über die natürlich vorkommenden Uranate: Blomstrand (*J. prakt. Chem.* [2] **29**, (1884) 191). Die folgende Zusammenstellung folgt im wesentlichen den beiden zusammenfassenden Arbeiten von Baskerville (*Eng. Min. J.* **87**, (1909) 203) [nach dem ergänzenden Referat von Katzer] und von Szilard (*Radium* **6**, (1909) 233).

B. *Im besonderen.* a) *Mineralien.*

α) *Eigentliche Uranmineralien:*

Annerödit. Kompliziert zusammengesetztes, wenn frisch und wasserfrei dem Samarskit nahestehendes Pyroniobat von U, Y, Ca, Ce usw. mit rund 16% UO. Katzer; vgl. a. Szilard. — *Autunit* (Uranit, Kalkuranglimmer), wasserhaltiges Calciumuranylphosphat mit 55% bis 62% UO_3, Katzer; 46.2% bis 50.5% Uran. Szilard. Ähnlich dem vanadin- und manganhaltigen Fritzscheït. Katzer. Hat die Zus.: $Ca(UO_2)_2(PO_4)_2,8H_2O$ [vgl. dieses]. Manchmal Fe, Ba, Si enthaltend. Rhombische Tafeln, schwefelgelb, mehr oder weniger grünlich. Fundorte: Saint-Symphorien-de-Marmagne, Autun, Chanteloube, Saint-Yriex, Limoges, Orvault, Puy-de-Dôme, Carasca, Castello de Vide, Joachimstal, Eibenstock, Falkenstein (Vogtland), Cornwall, St.-Day (England), Marvao, Wolf Island, South-Basset, Middletown (Conn.), Lac-Onega, Chesterfield (Mass.), Schuylkill, Philadelphia, Nord-Carolina, Branchville (Conn.), Arwooth, S. Dakota, Silver Reef (Utah), Tonkin, Madagaskar. Szilard. [Vgl. a. Kupferautunit.]

Blomstrandit. Im wesentlichen Uranotantaloniobat. Enthält 23% UO_2, Katzer; 3.5, 4.7, 22.5% Uran. Szilard. Rhombisch oder amorph. Fundorte: Kirchspiel Evje, Möreljaer, Salterö, Urstadt, Eitland, Firkstad, Iveland, Nohl (Schweden). Szilard. — *Bragit* siehe Fergusonit. — *Bröggerit* (Thoruranin), eine Abart des Nasturans mit 76% bis 79% U_2O_5. Katzer. Je nach dem Fundort 56% bis 68% U. Enthält auch Th, Pb. Fe. Oktaedrisch, schwarz oder bräunlich schwarz. Fundorte: Anneröd (Gustavsgruben), Raade, Garta (Arendal), Nord-Carolina(?), Texas, Branchville Middletown. Szilard. Vgl. a. Brögger (*Bull. soc. franç. minér.* **30**, (1907) 457; *C.-B.* **1908** I, 1320).

Carnotit, wesentlich $K_2O,2UO_3,V_2O_5,3H_2O$ mit 62% bis 65% UO_3, Katzer; 52% bis 57% U. Im allgemeinen mit viel SiO_2 vermengt. Gelbes, kristallinisches Pulver. Fundorte: Olari (Süd-Australien), Montrose County, Colorado. Szilard. Vgl. auch bei b). — *Chalcolith* s. bei *Torbernit*. — *Cleveit*, Abart des Nasturans. Mit 66% U_2O_5. Katzer. Ein Uraninit mit 56(61)% U. Enthält ferner hauptsächlich Th und Y, und auch Ce, La, Pb. Schwarze oder bräunliche Würfel, zuweilen modifiziert durch das Dodekaeder. Szilard. Von Blomstrand als Abkömmling des hypothetischen $3UO_2,2UO_3 = U_3(UO_6)_2$ aufgefaßt. Fundorte: Garta (Arendal), Evje (Kristiansund), Llano Co. (Texas), Marietta S. C., Villeneuve (Quebec), Johanngeorgenstadt. Szilard. Verhalten beim Erhitzen: Kohlschütter u. Vogdt (*Ber.* **38**, 1419; *C.-B.* **1905** I, 1364). Vgl. a. Hagenbach (*Wied. Ann.* **60**, 124; *J. B.* **1897**, 577). — *Coracit*, ein Calciumuranyluranat mit 59% UO_3. Katzer.

Eliasit (auch Pittinit), identisch mit Gummit. Szilard. Ein primäres Zers.-Prod. der Pechblende mit 61% bis 67% UO_3, Katzer; 55% bis 61% U. Zus. $(Pb,Ca,Ba)U_3SiO_{12},6H_2O$. Kristallinisch und amorph. Fast schwarz, bräunlich, gelblich oder auch rein gelb. Fundort: Joachimstal. Szilard. — *Euxenit*, Titanoniobat von Y, Er, Ce, Th, U, mit 4% bis 12% UO_2, Katzer; 5.1% bis 16.2% U je nach dem Fundorte. Rhombisch und amorph. Braunschwarz, gelblich und bräunlichrot. Szilard. Der Euxenit von Morton mag 10% U oder mehr enthalten. Wherry (*J. Franklin Inst.* **165**, (1907) 59; *C.-B.* **1908** I, 1204). Fundorte:

Arendal, Kragerö, Hvaler bei Frederikstad, Alve (Insel Tromö), Helle, Mörjär, Röstöl, Saltero (Fertland), Svinör (Lindesnes), Eitland (Lindesnes), Spangereid (Lister), Hitterö, Molland (Irland), Korbuland (Irland), Jveit (Irland), Landsverk (Evje), Henderson Co. (Nord-Carolina), Greenville Co. (Nord-Carolina). SZILARD. Vgl. a. Polykras.

Fergusonit, identisch mit Bragit und Tyrit, ein Metaniobat von Y, U usw. mit 1% bis 8% UO_2. KATZER. Orthoniobattantalat von Y, Er, Ce, Di, La, Ca. Mit 0.4% bis 7.5% U, je nach dem Fundorte, und 1% bis 8% H_2O. Enthält ferner Er, Ce, Di, La, Ca. Tetragonal. Schwarzbraun. Fundorte: Dillingö in Vansjö (bei Mooss), Högweit, Landsverk bei Evje, Greppestöl bei Kristiansand, Risör, Tromö, Naeskile, Narstö, Askerö, Avenö, Grönland, Helle (Arendal), Tromve, Berg in Rade, Ilampemyr, Semersok (Grönland), Zno (Kaukasus), Llano County (Texas), Rakwana (Ceylon). SZILARD. — *Flutherit*, siehe Uranothallit.

Gummit (nach SZILARD identisch mit Pittinit). Zers.-Prod. der Pechblende mit 61% bis 75% UO_3, KATZER; 50, 55, 60, 61.5% U. Kristallinisch oder amorph. Gelborange, rötlichgelb, rötlichbraun. Fundorte: Johanngeorgenstadt, Joachimstal, Mitchell County (Nord-Carolina), SZILARD; Schlaggenwald. HOFFMANN (*Z. prakt. Geol.* **12**, 123, 172; *C.-B.* **1904** I, 1289, 1669). In den Vereinigten Staaten. X. (*Chem. Ztg.* **31**, (1907) 707).

Hatchettolith, Uranotantalniobat mit 16% UO_2. KATZER, SZILARD. Mit 12.5% bis 13.5% U. Enthält Ca, Y, Fe usw. Gelblichbraun. Fundort: Mitchell Co. (Nord-Carolina). SZILARD.

Johannit (Uranvitriol). Wasserhaltiges Uranosulfat mit etwas Cu. Enthält 67% UO_2, KATZER, 56% U und 5% Cu. Monoklin. Grünlich, apfelgrün. Fundorte: Johanngeorgenstadt, Joachimstal, Middletown (Shepard). SZILARD. Vgl. a. MALLET (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **14**, (1877) 397; *C.-B.* **1878**, 7).

Kalkuranit. Schlaggenwald. HOFFMANN. — *Kupferautunit*. $CuO,2UO_3,P_2O_5,10H_2O$. CHURCH (*Ber.* **7**, (1874) 1653). Vgl. a. Torbernit. — *Kupferuranit*. Schlaggenwald. HOFFMANN. Vgl. a. Torbernit.

Liebigit. Wasserhaltiges Calciumuranylkarbonat, dem Uranothallit nahe verwandt. Enthält 38% UO_3, KATZER; 31.5% U. Zus. $CaCO_3.(UO_2)CO_3,20H_2O$ [vgl. dieses]. Durchscheinend, apfelgrün. Fundorte: Adrianopel, Joachimstal, Johanngeorgenstadt. SZILARD. Vgl. a. LINDACKER (*Jahrb. geol. Reichsanst.* **4**, (1853) 222) bei *Dana* (*Syst.*, 5. Ausg., 717).

Mackintoshit, wesentlich Uranothoriumsilikat mit 22% UO_2, KATZER; 20.1% U. SZILARD. Gilt als Muttermineral des Thorogummits. KATZER. Enthält außerdem Ce und Pb. Tetragonale Prismen, gewöhnlich in Stücken. Schwarz. Fundorte: Texas, Llano County. SZILARD. — *Medjidit*, siehe Uranochalcit und Calciumuranylsulfat.

Naegit. 28.27% Uran. TSUNUSHIRO WADA (*Minerals of Japan* **1904**; *Bull. soc. franç. minér.* **27**, 256; *C.-B.* **1905** I, 763). — *Nasturan*. Uranpecherz. Vgl. dieses. — *Nivenit*. Abart des Nasturans mit 67% U_2O_5, KATZER, 58% U. Fundort: Texas. SZILARD. — *Nohlit*. Zers.-Prod. des Samarskit mit 14% UO_2, KATZER, 13.0% U. Fundorte: Nohl, Kongelf (Schweden). SZILARD. Vgl. a. MALLET.

Phosphuranylit. Uranylphosphat mit 71% bis 78% UO_3, KATZER, 60% bis 64% U. Enthält etwas Pb. Zus. $(UO_2)_3(PO_4)_2$. Mkr. Kristalle. Citronengelb. Fundorte: Flat-Rock, Mitchell Co. (Nord-Carolina), Buchanan-Grube. — *Pittinit*. Zers.-Prod. des Uranpecherzes. — *Polykras*. Niobotitanat der Yttererden mit 0.5% bis 20% UO_2, KATZER; 4.6% bis 6.9% U, je nach dem Fundort. Rhombisch. Prismatische oder tafelige Kristalle. Fundorte: Rasvag (Hitteröe), Veisdal (Hitteröe), Bergegangen (Landsverk, Evje), Asland (Evje), Omland, Lidet (Evje), Frikstad (Jveland), Slettåkra. SZILARD. [Vgl. a. im Original die Mischungen von Polykras mit Euxenit.] — *Priorit*. UO_2,UO_3 mit 3.24% ThO_2. Fundort: Swaziland (Afrika). SZILARD. Vgl. a. BRÖGGER (*Bull. soc. franç. minér.* **30**, (1907) 457; *C.-B.* **1908** I, 1320).

Randit. Calciumuranylkarbonat mit 32% UO_3, KATZER. Gelb. Fundort: Philadelphia (Penn.). SZILARD. — *Rogersit*. Identisch mit Nohlit. — *Rutherfordin*. Uranylkarbonat. Mit 69.5% U. Enthält Ca, Fe, Pb. Gelbe Kristalle. Fundort: Afrika. SZILARD.

Samarskit (Uranotantal, Yttroilmenit. KATZER). Kompliziert zusammengesetztes Tantaloniobat von Y, Ce, U, Fe u. a. KATZER. SZILARD. Enthält 10% bis 15% UO_3, KATZER; 3% bis 14.1% Uran. SZILARD. Rhombisch, säulen- und tafelförmig; meist plattige Körner und unregelmäßige Butzen. Samtschwarz, Strich dunkelrotbraun. Von halbmetallischem fettigen Glanz. Undurchsichtig. Härte 5 bis 6, D. 5.6 bis 5.9. Enthält noch Ca, Zn, W, Zr, Th, Ge, Ru, He, Er usw. Fundorte: Douglas County (Colorado). Baltimore (Middletown Co.), Tolåsen, Aslaktaket (Anneröd), Odegårdssletten (Anneröd), Hvaler (Moss), Kragerö, Jveland (Kristiansand), Miask (Ural), Mitchell County (Nord-Carolina), Ilmensee, Rutherford Co.

(Nord-Carolina), Douglas Co. (Colorado), Quebec (Kanada). Szilard. [Vgl. a. Vietinghofit.] — *Schröckingerit.* Calciumsulfat-Uranokarbonat. Rhombisch, grünlichgelb. Fundort: Joachimstal. Szilard. Ziemlich ähnlich dem Uranothallit. Katzer.

Thorianit, Oxyd von Th, U, Zr, Pb, Fe und seltenen Erden, mit 4.1% bis 10.4% U. D. 9.3. Kristalle kubisch, schwarz. Fundort: Sabaragamuwa (Ceylon), Gampola (Ceylon). Szilard. — *Thorogummit.* Wasserhaltiges Uranylthoriumsilikat mit 22% UO_3. Katzer. Silikat von Ba, Pb, La, Th, U mit 18.6% U und 9% bis 14% H_2O. Bräunlichgelb. Fundort: Texas (Llano Co.). Szilard. — *Torbernit* (Chalkolith, Kupferuranit, auch Uranglimmer). Wasserhaltiges Uranylcupriphosphat mit 56% bis 62% UO_3. Katzer. Zus. $Cu(UO_2)_2(PO_4)_2$, $8H_2O$, mit 47.5% bis 51% U. Enthält zuweilen As. Tetragonal, einachsig. Tafelige Kristalle. Grünlich, blaugrünlich, apfelgrün. Fundorte: Joachimstal, Johanngeorgenstadt, Eibenstock, Schneeberg, Zinnwald, Vielsam, Estremadura, Castilla, Montanchez, Colmenarejo, Torrelodones, Valenzia de Alcantara, Sabugosa, Cornwall. Szilard. In der Nähe von Ambert (Puy-de-Dôme). Boubée (*Bull. soc. franç. minér.* **28**, 243; *C.-B.* **1905** II, 1827). — *Trögerit.* Wasserhaltiges Uranylarsenat mit 64% UO_3. Katzer. $(UO_2)_3(AsO_4)_2$, $12H_2O$ mit 52.6% U. Monoklin. Citronengelb. Fundort: Neustädtel, Schneeberg (Sachsen). Szilard. Vgl. a. Winckler (*J. prakt. Chem.* [2] **7**, 1; *C.-B.* **1873**, 342). — *Tyrit* gleich Fergusonit. — *Tysonit.* Basisches wasserhaltiges Sulfat von U, Ca, Cu, Fe mit 60% bis 80% U. Amorph, gelb oder orange. Fundorte: Joachimstal, Sabugosa. Szilard.

Uraconit. Uransulfat von unsicherer Zus. mit 66% bis 71% U_3O_8. Katzer. — *Uranin, Uraninit* und *Uranotemnit*, gleich Uranpecherz. — *Uranblüte.* Schlaggenwald. Hoffmann. — *Uranmolybdate.* Ein Trimolybdat in einem Mineral der Erzlagerstätte von Stilo in Kalabrien. M. Spica (*Gazz. chim. ital.* **24** I, 97; *J. B.* **1894**, 651). — *Uranochalcit* oder *Urangrün.* Wasserhaltiges Calciumuranylsulfat. Enthält 30% bis 36% U_3O_8, Katzer; 32% U, außerdem Cu und Fe. Kristallinisch, grün. Fundort: Joachimstal. Szilard. Verwandt ist der Medjidit. — *Uranocircit.* Baryumuranylphosphat mit 57% UO_3. Katzer. $Ba(UO_2)_2(PO_4)_2, 8H_2O$ [s. dieses] mit 47% U. Rhombisch. Fundort: Falkenstein (Vogtland). Szilard. — *Uranocker.* Uraconit. Szilard. Schlaggenwald. Hoffmann. [Vgl. a. bei U und Ba]. — *Uranophan.* (Mit Uranotil nahe verwandt, Katzer; identisch. Szilard.) Enthält 53% bis 67% UO_2, Katzer; 43% bis 56% U. Wahrscheinliche Zus.: $CaO, 2UO_3, 2SiO_2, 6H_2O$. Watson (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **13**, 464; *C.-B.* **1902** II, 230). [S. bei Ca-U- und Ca-Al-U-Silikaten.] Enthält etwas Pb und Ba. Rhombisch. Gelb. Fundorte: Arendal, Neustädtel, Wölsendorf, Colmenarejo (Madrid), Schneeberg, Kupferberg (Schlesien), Mitchell Co. Szilard. In Ottawa County, Quebec, und in Mitchell County, Nord-Carolina, als Umwandlungsprod. des Gummits; bei Stone Mountain (Georgia) als Inkrustation auf Kluftflächen von Granit. Hier schwefel- bis lehmgelb. Im Granatgneiß bei Villeneuve (Ottawa Co., Kanada). Hoffmann (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **11**, 149; *C. B.* **1901** I, 759). — *Uranopylit.* Wasserhaltiges Calciumuranylsulfat mit 77% UO_3, Katzer; 64% U. Kristallinisch, gelb. Fundort: Johanngeorgenstadt. Szilard. [Vgl. a. Zippeit.] — *Uranosphärit.* Wasserhaltiges Wismuturanat mit rund 50% UO_3. Katzer. $(BiO)_2U_2O_7, 3H_2O$[?] mit 42% U. Kristallinisch, orangegelb. Fundort: Schneeberg (Sachsen). Szilard. Vgl. a. Winckler, Maskelyne u. Flight (*Ber.* **5**, (1872) 990). — *Uranospinit.* Calciumuranylarsenat mit 59% UO_3. Katzer. $Ca(UO_2)_2(AsO_4)_2, 8H_2O$; mit 49% U. Rhombisch. Grünlich. Fundort: Schneeberg (Sachsen). Szilard. Vgl. a. Winckler. — *Uranothallit* (auch Flutherit, Szilard). Wasserhaltiges Calciumuranokarbonat mit 35% bis 37% UO_2, ziemlich ähnlich dem Schröckingerit. Katzer. $2CaCO_3, U(CO_3)_2, 10H_2O$ mit 31% bis 32% U. Rhombisch. Fundort: Joachimstal. Szilard. — *Uranotil.* Wasserhaltiges Ca-UO_2-Silikat [s. a. dieses] mit 66.75% UO_3. Katzer. — *Uranpecherz.* (Uraninit, Nasturan, Pechblende). Wesentlich U_3O_8 mit etwas Bleiuranat. Enthält 75% bis 85% UO_2 und UO_3, das ganz frische Erz bis 95% U_3O_8. Abarten u. Zers.-Prodd. sind: Gummit, Eliasit, Pittinit, Bröggerit, Cleveit, Nivenit, Yttrogummit. Katzer. Ist reich an Pb, Ca, Fe, Bi, Mn, Mg, Cu, Si, Al, seltenen Erden, H_2O u. a. m. Szilard. Li in Joachimstaler Pechblende, Gleditsch (*Compt. rend.* **145**, 1148; *C.-B.* **1908** I, 550); Stickstoff. Hillebrand (*Chem. N.* **64**, 221; *J. B.* **1891**, 419). Enthält 25% bis 80% U. Reguläre Oktaeder. Selten kristallisiert. Glänzend schwarz, bräunlichschwarz. Szilard. Schmp. 1188° (nicht ganz zuverlässig). Cussack (*Proc. Ir. Acad.* [3] **4**, 399; *N. Jahrb. Miner.* **1899** I, 196; *C.-B.* **1899** I, 799). Fundorte: Im Granatgneiß bei Villeneuve, Ottawa Co., Kanada, Hoffmann (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **11**, 149; *C.-B.* **1901** I, 759), in den Vereinigten Staaten (*Chem. Ztg.* **31**, (1907) 707), Arendal, Huggenäskillen (Moss), Joachimstal, Johanngeorgenstadt, Przibram, Mitchell Co. (Nord-Carolina), Gladstonburg, Mariette (S. C.), Cornouailles (England), Colorado, Estremadura, Castilla, Sabugosa, Ucruguru-Gebirge (Ostafrika), Branchville (Conn.), Elvestäd, Skraatorp. Szilard. Kristalle in den Glimmerbrüchen am Westabhange des Lukwengule im Uruguru-Gebirge (Bez. Morogoro, Deutsch-Ostafrika) sehr rein, fast nur durch PbO verunreinigt: folglich Radioaktivität 20% höher als die der

Joachimstaler Pechblende. D. 8.84. Marckwald (*C.-B. Miner.* **1906**, 761; *C.-B.* **1907** I, 369). Vgl. a. Rammelsberg (*Ber. Berl. Akad.* **1885**, 100); Janda (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **50**, 283; *C.-B.* **1902** II, 150); Stěp u. Becke (*Ber. Wien. Akad.* **113**, (1904) 585; *N. Jahrb. Miner.* **1905** II, 350; *C.-B.* **1906** I, 390). — *Uransulfat* siehe Johannit.

Vietinghofit. Eisenreiche Abart des Samarskits mit rund 9% UO_3. Katzer. — *Voglianit.* Ähnlich dem Zippeit mit 12% U_3O_8. Katzer. 71% U. Pistaziengrün, grünlich, kugelig. Fundort: Joachimstal. Szilard. — *Voglit.* Calciumuranocuprikarbonat mit 35% U. Rhombisch. Grünlich. Fundort: Joachimstal. Szilard. Vgl. a. Lindacker. — Im Kalkspat vom Utsch-Kirtan'schen Gebirgspaß (Gouv. Fergana) ein dem Voglit ähnliches Uranmineral. D. 3.35. Zus. zweifelhaft. Vielleicht $(UO_2)Cu(CO_3)_2$, $10H_2O$ (ungefähr Voglit). Nach dem Behandeln mit HCl kleine gelbgrüne Schüppchen von U_2O_3,CuO, das in der Natur nicht vorkommt. Antipoff (*Verh. russ. miner. Ges.* **38**, 38; *Z. Kryst.* **36**, 175; *C.-B.* **1902** II, 151).

Walpurgit. Basisches Uranylwismutarsenat mit 20% UO_3. Katzer. $(UO_2)_3Bi_{10}(OH)_{24}(AsO_4)_4$ mit 16.5% U. Triklin. Fundort: Schneeberg (Sachsen). Szilard. Vgl. a. Winckler u. Maskelyne u. Flight (*Ber.* **5**, (1872) 990).

Yttrocasit. Titanat von Y, Th und U mit 2.22% U. Gelb bis schwarz. Fundort: Burnet County (Texas). Szilard. — *Yttrogummit.* Wahrscheinlich das Endprod. der Zers. des Cleveits, mit etwa 20% UO_3. Katzer. — *Yttrotantalit.* Tantaloniobat von Y, Ce usw., mit 0.8% bis 5% UO_2. Katzer. Enthält 0.5% bis 3.7% U und außer den genannten Elementen: Er, Fe, W, Sn. Rhombisch; schwarz bis gelb. Fundorte: Dillingö in Vandsjö, Berge in Rade, Helle (Arendal), Ytterby, Falun (Finbo u. Brodbo). Szilard.

Zeunerit. Uranylcupriarsenat mit 56% UO_3, Katzer; mit 50% bis 53% U, (7.5% CuO, 15.6% H_2O). Tetragonal. Fundorte: Zinnwald, Schneeberg, Joachimstal, Cornwall. Szilard. Vgl. a. Winckler. — *Zippeit.* Basisches Uranylsulfat mit 13% bis 17% U_2O_8. Katzer. Abart des Uranopylit mit 55% bis 60% U und 8% bis 5% Cu. Gelbe, sehr feine Nadeln oder Rosetten. Szilard. — *Zirkelit.* Enthält 1.3% U. Kubisch oktaedrisch. Fundort: São-Paulo. Szilard.

γ) *Mineralien, in denen Uran als akzessorischer Begleiter vorkommt.* — 2 *Cerit*-Mineralien kaukasischer Herkunft. 0.03% Uran. Czernik (*J. russ. phys. Ges.* **29**, 215, 292; *C.-B.* **1897** II, 374, 674; *J. B.* **1897**, 576). — *Columbit.* 0.48% U_3O_8. M. E. Pennington (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, 38; *J. B.* **1897**, 639). 0.2% bis 0.75% Uran. Szilard. Vgl. a. Hall u. Smith (*Proc. Am. Phil. Soc.* **44**, 177; *C.-B.* **1905** II, 1161). — *Hjelmit.* 5% UO_2, Katzer; 0% bis 4% Uran. Szilard. — *Kochelit.* 0.43% UO_3, Katzer; 0.36% Uran. Szilard. — *Microlith.* 1.3% bis 1.61% Uran. Szilard. — *Orangit.* 1% bis 10% UO_3. Katzer. — *Risörit.* 0.9% Uran. Szilard. — *Rowlandit.* 0.3% bis 0.5% Uran. Szilard. — *Sipylit.* Mallet (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **14**, (1877) 397; *C.-B.* **1878**, 7). Rund 3% UO_2, Katzer; 3.26% Uran. Szilard. — *Thorit.* 1% bis 10% UO_3. Katzer. 1.1% bis 8.7% Uran. Szilard. — *Xenotim.* Rund 4% UO_3. Katzer. 2.9% Uran. Szilard. — *Yttrialit.* 10% (?) Uran. Szilard. — *Zirkon.* Morehead bei Venable (*Chem. N.* **64**, 315; *J. B.* **1891**, 576).

b) *Gesteine, Bodenarten; auf der Sonne.* — Geologisches: Launey (*Compt. rend.* **138**, 712; *C.-B.* **1904** I, 1050). Die Asche kohlehaltiger sedimentärer Schichten enthielt 2% bis 3% Uran. Nordenskiöld (*Compt. rend.* **120**, 859; *J. B.* **1895**, 859). In den „Kolms", d. i. den bituminösen Kohlenlinsen im kambrischen Alaunschiefer Westgötlands und Nerikes 0.06% bis 7% U_3O_8. Winckler (*Oefvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **1901**, 495; *C.-B.* **1903** II, 68). H. Liebert fand in der Asche von bituminöser anthrazitischer Kohle 2% bis 3% U_3O_8; Obalski in einem anthrazitischen Einschluß eines Pegmatitganges auf die Aschenmenge ber., sogar 35.43% Uran. Katzer. Der *Carnotit* und andere Mineralien haben sich z. B. in Utah, zusammen mit anderen Vanadinmineralien, in Pflanzenreste einschließenden Sandsteinen, am reichlichsten in der Nähe der Fossilien ausgeschieden. Katzer.

Nachweis der U-Linien von den (angenäherten) Wellenlängen 3931.0, 3943.0, 3965.8 im Sonnenspektrum. Lockyer (*Proc. Roy. Soc.* **27**, 279; *Compt. rend.* **86**, 317; *J. B.* **1878**, 185). Konnte auf der Sonne nicht sicher nachgewiesen werden. Hutchins u. Holden (*Phil. Mag.* [5] **24**, (1887) 328; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **34**, (1887) 454).

III. Darstellung und Reinigung. a) *Aus UCl_4 oder aus den Verbb. von UCl_4 mit Alkalichloriden.* — 1. Man bringt ein Gemenge von 75 g UCl_4, 150 g KCl und 50 g zerschnittenem Na in einen glasierten Porzellantiegel, bedeckt mit KCl, stellt den Tiegel in einen größeren Graphittiegel, füllt den Zwischenraum mit trocknem Kohlenpulver, erhitzt zum Rotglühen, wobei

Rk. erfolgt, bringt durch schnelles, starkes Feuer das Metall zum Schmelzen, läßt erkalten und trennt von der sehr harten schwarzen Schlacke durch Waschen. Luftfeuchtigkeit, welche UCl_4 zers. würde, ist sorgfältig abzuhalten; das erhitzte Metall vor dem Verbrennen an der Luft zu schützen. Peligot (*Ann. Chim. Phys.* [4] **17**, 368; *J. B.* **1868**, 227). Das Verf. unterscheidet sich wenig von dem früher von Peligot (*Compt. rend.* **42**, 73; *J. B.* **1856**, 585) angegebenen. Ein noch älteres Verf. von Peligot (*Ann. Chim. Phys.* [3] **5**, (1842) 5), bei dem durch K im Platintiegel reduziert wurde, lieferte ein platinhaltiges Metall. Peligot (*Compt. rend.* **42**, (1856), 73). Dampf von UCl_4 wird durch glühendes Al nicht zerlegt. [Vgl. UCl_4.] Kaliumuranylchlorid liefert beim Glühen mit Zn und NaCl Uranooxyd, kein Uran. Hermann (*Uranverbb., Göttingen* **1861**, 34). — 2. Man reduziert UCl_4 mit Na in NaCl-Schmelze in einem mit Schraubendeckel verschließbaren Eisengefäß. Bei Dunkelrotglut erhält man U pulverförmig, bei Weißglut geschm. in Form von silberglänzenden Kugeln. Aus dem Tiegelinhalt wird Na durch A., NaCl durch W. entfernt; das zurückbleibende U wird zur völligen Reinigung mit A. und Ae. behandelt und bei 100° getrocknet. Ausbeute nahezu quantitativ. Zimmermann (*Ber.* **15**, (1882) 847; *Ann.* **216**, (1883) 14). — 3. Durch 25 Minuten langes Erhitzen eines Gemenges von 300 g Na_2UCl_6 mit 100 g frisch geschnittenem Na im lebhaften Holzfeuer in einem sehr starken Eisenzylinder mit Schraubenverschluß. Die Rk.-Wärme ist groß genug, um die M. für einige Augenblicke auf helle Rotglut zu bringen. Die pulvrige M. wird zuerst mit 96%ig. A. und dann schnell mit ausgekochtem k. W. gewaschen, mit A. und Ae. getrocknet. Gehalt an U 99.4% und 99.28%; Spuren von Alkali. Bei Anwendung von pulverisiertem Mg an Stelle des Na vollzieht sich die Rk. leicht unter Erglühen und ohne Spritzen. Moissan (*Ann. Chim. Phys.* [7] **9**, (1896) 264; *Compt. rend.* **122**, (1896) 1088; *Bull. soc. chim.* [3] **17**, (1897) 266; *J. B.* **1896**, 606). — 4. Durch Elektrolyse des geschm. Na_2UCl_6 mit 8 bis 10 Volt und 50 Amp. zwischen Kohlenelektroden, am besten in H. Man nimmt die Schmelze mit Eiswasser auf und wäscht schnell mit Alkohol. Mit Fe-Elektroden silberweiße Legierungen. Moissan.

b) *Aus Uranoxyden, besonders* U_3O_8. — 1. α) Durch 7 bis 8 Min. langes Erhitzen von 500 g eines Gemenges, das auf 500 g U_3O_8 40 g Zuckerkohle enthält, im elektrischen Ofen mit 800 Amp. und 45 Volt erhält man einen Barren von etwa 350 g. Enthält fast keine oder überhaupt keine Kohle, dagegen unter Umständen etwas Oxyd. Bei zu langem Erhitzen wird C aufgenommen bis zur B. von krist. U_2C_3. Die Reduktion verläuft in wenigen Augenblicken. Die Einw. des N wird vermieden durch Arbeiten in einer einseitig geschlossenen Kohlenröhre. Enthält 0.1% bis 0.5% C. Reinigung unter einer Decke von grünem U_3O_8. Hierbei muß der Tiegel in einem zweiten stehen, der mit titanhaltiger Kohlenlösche gefüllt ist. Andernfalls gelbes Metall, bedeckt mit Nitrid. Moissan. — β) Arbeitet man 12 Min. mit 450 Amp. und 60 Volt, so erhält man einen 200 bis 220 g schweren König, der C und ein wenig N enthält. Moissan. — γ) Viel Karbid enthaltendes U wird gewonnen durch Reduktion des rötlichen Oxydgemisches, das beim Glühen von Uranylnitrat entsteht (UO_3 und U_3O_8). Es wird mit einem schwachen Überschuß von Kohlenpulver in einen Kohlentiegel gepreßt und in einem mit MgO ausgefütterten elektrischen Ofen mit 450 (250) Amp. und 60 Volt behandelt. Moissan (*Compt. rend.* **116**, 347; *J. B.* **1893**, 585; *Bull. soc. chim.* **11**, 11; *J. B.* **1894**, 659). — δ) Beim Erhitzen eines Gemenges von U_3O_8 mit Zuckerkohle durch 25 Amp. erfolgt nur mäßige Reduktion, bessere durch 100 Amp., am besten bei 50 bis 60 Volt. Aloy (*Bull. soc. chim.* [3] **25**, 344; *C.-B.* **1901** I, 994). — 2. U_3O_8 läßt sich mit Mg und Al reduzieren, UO_3 leichter. Wird ein Gemenge von UO_3 mit Zuckerkohle auf Rotglut erhitzt und die Rk. nach dem Goldschmidt'schen Verf. durch eine Zündpille von Mg und BaO_2 eingeleitet, so erhält man ziemlich reines U (96 bis 97%ig). Aloy. Aus 30 g eines Gemisches von 1 Mol.

UO_3 mit 2 At. Al unter Anwendung von 20 ccm fl. Luft wie beim Wolfram [S. 709]. Die Rk. geht sehr glatt unter blendender Lichterscheinung vor sich. Sehr gute Ausbeute. STAVENHAGEN (*Ber.* **32**, (1899) 3065; *C.-B.* **1900** I, 101).

c) *Pyrophorisches Uran.* — Aus Uranamalgam bei 241° bis 242° in der Luftleere. Der in Königswasser unl. Rückstand gibt mit $K_4Fe(CN)_6$ den charakteristischen Nd. der U-Salze. FÉRÉE (*Bull. soc. chim.* [3] **25**, 622; *C.-B.* **1901** II, 175).

IV. Physikalische Eigenschaften. — Nach (III, a, 4) Kriställchen bis zu 1 mm Seitenlänge, sonst metallische Klumpen; nach (III, a, 3) fein verteilt. MOISSAN. Durch Reduktion von UCl_4 bei dunkler Rotglut erhaltenes Pulver grauschwarz. ZIMMERMANN. Reines (nach (III, a, 4) dargestelltes) U ist absolut weiß. MOISSAN. Wie Ni oder Fe [unrein?] gefärbt. PELIGOT. — Läßt sich wie Fe polieren. Ritzt nicht Glas, MOISSAN, leicht von Stahl ritzbar, hämmerbar, PELIGOT, leicht zu feilen. MOISSAN. Durch Erhitzen unter Kohle zu härten. MOISSAN. Das nach (III, b, 1, γ)) dargestellte, das 5.02% bis 13.50% C enthält, ist sehr hart und hat glänzenden Bruch; gibt beim Aufwerfen auf Porzellan oder Umschütteln im Glas lebhaft leuchtende, vom Verbrennen kleiner Teilchen herrührende Funken [vgl. a. unter V, a)]. MOISSAN. Das geschm. U besitzt silberähnlichen Metallglanz, läßt sich etwas hämmern, jedoch nicht zu dünnen Platten ausschlagen, zeigt bedeutende Härte, ist aber weicher als Stahl, durch den es geritzt wird. Heftiger Schlag ruft Funken hervor. ZIMMERMANN. — $D._4$ (auf den leeren Raum bezogen) 18.685, ZIMMERMANN; 18.33, PELIGOT (früher 18.4), MENIER bei DONATH u. MAYRHOFER (*Ber.* **16**, (1883) 1592, 1594). At.-Vol. 12.84, ZIMMERMANN; spez. Vol. ($=\frac{1}{D.}$, ber. nach D. 18.33) 0.0545. DONATH u. MAYRHOFER. — Das Leuchtvermögen der Uranylsalze [s. unter diesen] scheint eine Eigenschaft des At. U zu sein. BECQUEREL (*Compt. rend.* **114**, 459, 671; *C.-B.* **1907** I 1176, 1479).

Spez. Wärme 0.0249 (aus der spez. Wärme des U_3O_8 [s. dieses], die durchschnittliche spez. Wärme des O in den starren Verbb. zu 0.25 angenommen); Atomwärme 5.96 (At.-Gew. 120). DONATH (*Ber.* **12**, 742; *J. B.* **1879**, 91). Spez. Wärme im im Mittel 0.0280, BLÜMCKE (*Wied. Ann.* **23**, 173; *J. B.* **1884**, 169); des geschmolzenen 0.02765, woraus unter Zugrundelegung des At.-Gew. 240 die mittlere Atomwärme 6.64 folgt. ZIMMERMANN. Zur spez. Wärme des U vgl. a. FRITZ (*Ber.* **17**, (1884) 2160) und ZIMMERMANN (*Ber.* **17**, (1884) 2739). — Schwerer schmelzbar als Pt, Cr und Mo, leichter als W und Vanadin. MOISSAN (*Compt. rend.* **116**, 1225; *J. B.* **1893**, 202). — Siedet bei höherer Temp. als Fe, mit 700 Amp. und 110 Volt nach 5 Min.; in dieser Zeit gehen von 150 g 15 g über. MOISSAN (*Bull. soc. chim.* [3] **35**, 944; *Compt. rend.* **142**, 425; *C.-B.* **1906** I, 992). Destilliert mit großer Leichtigkeit im elektrischen Ofen, MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **9**, (1896) 133; *J. B.* **1897**, 126); weit leichter als Fe; bei der Kondensation eisenfreie Kügelchen. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **9**, 264; *Compt. rend.* **122**, 1088; *J. B.* **1896**, 607; *Bull. soc. chim.* [3] **17**, (1897) 266). Mit 900 Amp. und 110 Volt destillieren in 3 Min. 200 g U vollkommen. MOISSAN (1906). — Wird U im elektrischen Ofen mit 350 Amp. und 75 Volt 9 Minuten lang erhitzt, so bilden sich an einem gekühlten kupfernen Destillationsrohr kleine metallische Kügelchen, welche mit einem grauen, in Säuren unter H-Entw. l. Pulver gemischt sind, während an der Asbestpappe, welche die Öffnung bedeckt, durch welche die U-Röhre in den Ofen geführt ist, reichliche Mengen gelber Kügelchen sind, die ihre aus Oxyd bestehende Rinde beim Pulvern im Achatmörser verlieren und metallisches Aussehen annehmen. MOISSAN (*Compt. rend.* **116**, 1433; *J. B.* **1893**, 203). — Nach (III, b, 1, γ)) dargestelltes (viel C enthaltendes) U ist nicht flüchtig. MOISSAN. Das [wie oben beschriebene] destillierte und das nach (III, a, 4) dargestellte eisenfreie U ist nicht magnetisch. MOISSAN. Atommagnetismus, untersucht in kompakter Form, für ein Grammatom im Liter. $k \times 10^6$

$= + 0.21$ bei einer Magnetisierungszahl $\varkappa \times 10^6 = + 16.3$. Meyer (*Wied. Ann.* **68**, 324; *Monatsh.* **20**, 369; *C.-B.* **1899** II, 163, 740). Passivität: Muthmann u. Fraunberger (*Sitzungsber. Bayr. Akad.* **1904**, 201; *C.-B.* **1904** II, 973).

V. Chemisches Verhalten. a) *Verhalten an der Luft, beim Erhitzen und gegen Sauerstoff.* — Bei gewöhnlicher Temp. luftbeständig; verbrennt bei schwachem Erhitzen (bei 207°, Wurtz (*Dictionn.* III, 548)) mit lebhaftem weißen Lichtglanze und unter Aufschwellen zu U_3O_8 [s. dieses]. Auf Papier erhitzt, entzündet es sich, bevor jenes verbrennt; in die Flamme gestreut, verbrennt es mit glänzenden Funken. Peligot. — Die glänzende Oberfläche des geschm. U bedeckt sich nach längerem Liegen an der Luft mit einem stahlblauen Häutchen, welches später schwarz wird und vermutlich aus U_2O_5 besteht. Bei gelindem Erhitzen auf dem Pt-Blech verbrennt es unter lebhaftem Erglühen und Funkensprühen, indem sich eine voluminöse Hülle von Uranouranioxyd bildet, welche die inneren Metallschichten vor Verbrennung und Oxydation schützt. Das durch Reduktion von UCl_4 bei dunkler Rotglut erhaltene grauschwarze Pulver verbrennt beim Erhitzen an der Luft oder in O, je nach den angewandten Metallmengen schon zwischen 150° und 170° mit großem Glanz zu U_3O_8. Bläst oder streut man etwas pulvriges U in die nichtleuchtende Flamme, so bilden sich eine Unzahl weiß leuchtender Sternchen. Diese Rk. übertrifft die anderer fein verteilter Metalle an Glanz bei weitem. Zimmermann. — Gießt man geschm. Uran auf Porzellan oder schüttelt man Splitter in einer Glasflasche, so entstehen infolge der Verbrennung einer geringen Menge des Metalls Funken, die um so heller sind, je kohlenstoffreicher das Uran ist. Die Erscheinung ist bei viel stärkerem Glanz analog der Verbrennung von Eisenteilchen, die sich durch einfache Reibung in der Luft entzünden. Vorschlag, aus Uran-Schmelze Feuerzeuge oder Zündhütchen herzustellen. Zu diesem Zweck vielleicht noch besser eine Legierung von Fe und U mit geringer Beimengung von Kohlenstoff. Moissan (*Ann. Chim. Phys.* [7] **9**, 270; *Compt. rend.* **122**, 1088; *J. B.* **1896**, 607). Vgl. a. Bignon u. Bullier (*Z. angew. Chem.* **7**, (1894) 655). — Das im elektrischen Ofen dargestellte gibt durch Stoß mit einem harten Körper, z. B. Ritzen mit einer stählernen Feile, Funken, die explosible Gasgemische momentan entzünden können. Da diese Gemische etwa 10 Sek. auf 650°, 1 Sek. auf 1000° bis zur Entzündung erhitzt werden müssen, so muß die Temp. der Funken oberhalb 1000° liegen. Es läßt sich sowohl Leuchtgas als A. und andere leichtentzündliche Fll., mit denen Baumwolle getränkt wurde, entzünden. Vorschlag, das U zur Fabrikation von Gaszündern zu verwenden. Chesneau (*Compt. rend.* **122**, 471; *J. B.* **1897**, 898). — Pyrophorisches verbrennt an der Luft unter Funkensprühen. Férée. — In reinem O entzündet sich gepulvertes U bei 170° unter B. eines grünen, sehr dunklen Oxydes. Moissan.

b) *Gegen Argon und Wasser.* — Im elektrischen Ofen dargestelltes wirkt beim Erhitzen in Argon nicht auf dieses ein. Moissan (*Ann. Chim. Phys.* [7] **8**, 141; *J. B.* **1896**, 439). — Zers. W. in der Kälte nicht, Peligot; in feiner Zerteilung langsam bei gewöhnlicher Temp., schneller bei 100°. Moissan (*Ann. Chim. Phys.* [7] **9**, 264; *Compt. rend.* **122**, 1088; *J. B.* **1896**, 606; *Bull. soc. chim.* [3] **17**, (1897) 270).

c) *Gegen Stickstoff und Stickstoffverbindungen.* — Bedeckt sich bei 1000° in N mit einer gelben Schicht von Nitrid. — Pulverförmiges reagiert mit NH_3 ohne Aufglühen unterhalb Rotglut unter Entw. von H und B. eines schwarzen kristallinischen Pulvers. Moissan. — Verbrennt in NO beim Erhitzen mit blendender Lichterscheinung zu U_3O_8. Emich (*Monatsh.* **15**, 375; *J. B.* **1894**, 440).

d) *Gegen Schwefel und Schwefelverbindungen.* — Vereinigt sich unmittelbar und unter Lichterscheinung mit S bei dessen Sdp. Peligot. Verbrennt beim Erhitzen im S-Dampf unter Erglühen zu schwarzem US_2. Zimmermann. Gibt mit S bei 500° ein schwarzes Sulfid, das durch HCl langsam angegriffen wird. Moissan.

e) *Gegen Halogene.* — Vereinigt sich mit Cl, unter starker Entw. von Wärme und Licht, zu UCl_4. Peligot. Fein verteiltes, durch Elektrolyse dargestelltes U entzündet sich in Fl unter B. eines flüchtigen grünen Fluorids; Cl greift bei 180°, Br bei 210°, J bei 260° unter Entflammung an. Das Metall (Darst. III, a, 4)) wird vollständig in die Haloïde verwandelt. Moissan. Pulverförmiges wird in Cl bei ungefähr 150° unter Entw. von viel Licht und Wärme zum Teil in UCl_4 übergeführt, indem sich eine geschm. Schicht dieser Verb. bildet, welche die völlige Chlorierung des U verhindert; Bromdampf verwandelt bei ungefähr 240° ohne Lichterscheinung teilweise in UBr_4; Joddampf greift sehr schwierig unter B. einer kleinen Menge von UJ_4 an. Zimmermann.

f) *Gegen Säuren.* — Gasförmiger HCl greift unter Aufglühen bei Dunkelrotglut an unter B. eines beständigen Chlorids, das mit H_2O grüne Lsgg. gibt [vgl. Uran u. Chlor]. HJ greift bei Rotglut an. Moissan. — L. in verd. Säuren unter Entw. von H zu Uranosalzen, in HNO_3 unter Entw. von NO zu Uranylnitrat. Peligot. Geschm. U wird auch in der Wärme von HNO_3, D. 1.305, nur sehr langsam angegriffen; pulvriges verwandelt sich in der Wärme unter Entw. von NO schnell in Uranylnitrat; rote rauchende HNO_3 wirkt auf pulvriges schon in der Kälte heftig ein, auf das geschm. nur sehr langsam. In verd. H_2SO_4, D. 1.15, löst sich U langsam in der Kälte, schneller beim Erwärmen unter Entw. von H zu Uranosulfat; konz. H_2SO_4, D. 1.85, wirkt in der Wärme auf fein verteiltes unter Entw. von SO_2 stark ein, während das geschm. Metall nur sehr schwierig angegriffen wird. — Starke und verd. HCl, D. 1.19, und 1.11, lösen das U schon in der Kälte auf, indem sich zunächst unter stürmischer Entw. von H eine hyazinthrote Lsg. von UCl_3 bildet, welche nach und nach, schnell beim Schütteln an der Luft, eine rein grüne Farbe annimmt (UCl_4). Essigsäure, D. 1.065, wirkt nicht merklich. Zimmermann (*Ber.* **15**, (1882) 847; *Ann.* **216**, (1883) 17).

g) *Gegen Alkalien und Salze.* — KOH, NaOH, NH_3 wirken nicht merklich. Aus Lsgg. von $Hg(NO_3)_2$, $AgNO_3$, $CuSO_4$, $SnCl_2$, $PtCl_4$, $AuCl_3$ scheidet U schnell, größtenteils schon in der Kälte, die betreffenden Metalle ab; aus $HgCl_2$-Lsg. bildet sich ein Gemenge von HgCl und Hg. Zimmermann.

h) *Verschiedenes.* — Überführung in den kolloiden Zustand: Kužel (*D. R.-P.* 197379 (1905); *C.-B.* **1908** I, 1654). — Verf. zur Peptisation des koagulierten Kolloïds von Uran: Kužel (*D. R.-P.* 186980 (1906); *C.-B.* **1907** II, 1276). Näheres siehe bei Ti (Nachträge).

i) *Analysen.* — Gef. von Moissan:

Darst. (III, a, 4).			Darst. (III, b, 1, α)).				
			U	99.121	99.106	98.021	99.520
U	99.27	99.48	C	0.168	0.601	1.356	0.005
Unl. in HNO_3	0.52	0.27	Schlacke	0.187	0.204	0.303	0.421

Darst. (III, b, 1, β)).					
U	86.25	89.46	89.10	95.70	97.60
C	13.50	11.03	10.24	5.02	2.06

VI. Atomgewicht, Wertigkeit und Charakter. A. *Atomgewicht.* — 238.5. *Internationale Atomgewichtskommission für 1911.*

Peligot (*Ann. Chim. Phys.* [3] **20**, 341; *J. B.* **1847/48**, 418) bestimmte die aus mehrmals umkristallisiertem, bei 100° getrocknetem Uranyloxalat erhaltenen Mengen von CO_2 und U_3O_8 und fand im Mittel von 6 Verss. U = 240.0 (C = 12, H = 1.0025, O = 16). 7 Verss., bei denen Uranylacetat in Luft oder O erhitzt wurde, ergaben ihm U = 240.2; der im Uranylacetat gef. C ergab bei 4 Verss. U = 241.0. Vgl. Berzelius (*Berz. J. B.* **27**, (1848) 89). Ebelmen (*Ann. Chim. Phys.* [3] **5**, (1842) 194) glühte trockenes Uranyloxalat in H und fand aus dem Verhältnis zwischen angewandtem Salz und erhaltenem UO_2 im Mittel von 8 Verss. U = 237.7 (C = 12, H = 1.0025, O = 16; auf die Luftleere reduziert). Bei 5 Verss. wurde UO_2 durch Erhitzen in Luft oder O in U_3O_8 verwandelt, woraus sich im Mittel und unter denselben Bedingungen U = 237.3 ergab. Peligot fand jedoch später, daß das Oxalat, welches Ebelmen als rein betrachtet hatte, erst durch wiederholtes Umkristallisieren von anhängender Oxalsäure befreit werden kann, sodaß Ebelmen eine zu niedrige Zahl erhalten mußte. In der Tat gibt das Verhältnis zwischen UO_2 und U_3O_8, welches von diesem Fehler nicht berührt wird, bei Ebelmens Verss. U = 240.4 (auf die Leere reduziert und für O = 16). S. M. Jörgensen (ds. Handb., 6. Aufl., II, **2**, 374). Aus dem beim Glühen des Natriumuranylacetats an der Luft erhaltenen Natriumuranat fand Wertheim (*J. prakt. Chem.* **29**, (1842) 213) im Mittel von 3 Verss. U = 239.1 (O = 16, C = 12, H = 1.0025, Na = 23.0435). Ältere Bestt. nach weniger zuverlässigen Methoden sind von Schönberg (*Dissert., de conjunct. chem. ejusque ration., Upsala* **1813**, 18; *Schw.* **15**, (1815) 285), Berzelius (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **1823**, 155), Arfvedson (*das.* **1822**, 411; *Schw.* **44**, (1825) 1), Marchand (*J. prakt. Chem.* **23**, (1841) 497), Peligot (*Compt. rend.* **12**, (1841) 735; *Ann. Chim. Phys.* [3] **5**, (1842) 5) und Rammelsberg (*Pogg.* **55**, (1842) 318; **56**, (1842) 91; **59**, (1843) 1) ausgeführt. — Für das At.-Gew. 120 spricht die Einfachheit der chem. Formeln: UO, U_3O_4, U_2O_3, statt deren bei U = 180 die Formeln U_2O_3, UO_2 und U_4O_9 treten müßten. Donath (*Ber.* **12**, 742; *J. B.* **1879**, 91). — Ber. 238.482 (H = 1) oder 239.030 (O = 16). Clarke (*Am. Chem. J.* **3**, (1880) 273). Aus den Dampfdichten des UCl_4 und UBr_4 ergibt sich U = 240 (UCl_4: DD. gef. 13.33 (Mittel), ber. 13.21; UBr_4: DD. gef. 19.46 (Mittel), ber. 19.36). Zimmermann (*Ber.* **14**, (1881) 1936; *Ann.* **216**, (1883) 7). Best. des At.-Gew. aus der Überuransäure ergab 239.02, abgerundet 239; Best. mittels Natriumuranylacetat. Aus dem Nachlaß Zimmermanns mitgeteilt von Alibegoff u. Krüss (*Ann.* **232**, (1885) 273; *J. B.* **1886**, 436). 239.6. Clarke (*Chem. N.* **63**, 77; *J. B.* **1891**, 79). Im Mittel: U = 239.4. Aloy (*Compt. rend.* **132**, (1901) 551; *Ann. Chim. Phys.* [7] **24**, (1901) 412; *Bull. soc. chim.* [3] **27**, (1902) 260, *J. B.* **1901**, 491; *C.-B.* **1902** I, 1046). — Vorschlag zu einer Best. des At.-Gew.: Rossi (*Beiträge zur Kenntnis des vierwertigen Urans, Dissert., München* **1902**). — Neue Best.-Methode: Richards u. Merigold (*Chem. N.* **85**, 177, 207, 217 u. 229; *Z. anorg. Chem.* **31**, 235; *C.-B.* **1902** I, 1152, 1268, 1348 u. 1396; II, 250). Vgl. a. Mills (*Phil. Mag.* [5] **18**, (1884) 393).

B. *Wertigkeit.* — Uran ist drei-, vier-, fünf- und sechswertig, wenn das At.-Gew. aus den von Mendelejeff (*Ann. Suppl.* **8**, (1872) 178) und Roscoe (*Ber.* **7**, (1874) 1131) hervorgehobenen Gründen = etwa 240 gesetzt wird. S. Rammelsberg (*Ber.* **5**, (1872) 1003). — UX_2 ist die niedrigste, UX_8 die höchste Verb.-Form. Repräsentanten dieser Grenzformen sind US und UO_4. Außerdem kennt man Verbb., in denen das Uran vier-, fünf- und sechswertig auftritt; siebenwertig ist es nicht bekannt, und als dreiwertig kann es nur angenommen werden, wenn dem Urantrichlorid von Peligot und dem Urantribromid von Alibegoff die Formeln UCl_3 und UBr_3, nicht U_2Cl_6 und U_2Br_6 zukommen. Durch die Darst. des US ist eine weitere Analogie mit Cr, Mo und W, von denen die Verbindungsform RX_2 schon bekannt war, konstatiert worden. [Weiteres im Original.] Alibegoff (*Ann.* **233**, 117; *J. B.* **1886**, 438).

C. *Charakter.* — Stellung im periodischen System: Mendelejeff (*J. russ. phys. Ges.* **1881**, 517; *Ber.* **14**, (1881) 2821); Oechsner de Coninck (*Rev. gén. Chim. pure appl.* **5**, (1902) 377; *C.-B.* **1903** I, 375); Losanitsch (*Serb. Akad. Wissensch.*, Juli **1906**; *C.-B.* **1906** II, 843). — Vergleichende Zusammenstellung von U mit Cr, Mo und W: v. d. Pfordten (*Ann.* **222**, (1883) 137). Über die vollkommene Analogie zwischen U und Mo: Muthmann (*Ann.* **238**, (1887) 108). Vergleich der verschiedenen Oxydationsstufen von Cr, Mo, W, U: Zimmermann (*Ann.* **213**, (1882) 327). Die Beständigkeit der Sulfide nimmt von ZnS durch CoS, NiS, MnS und FeS ab und äußert sich am schwächsten in den Verbb. des U mit S. U kann als Bindeglied angesehen werden zwischen den Metallen, die durch Ammoniumsulfid als Sulfide, und denjenigen, die dadurch als Hydroxyde gefällt werden. [Vgl. die Uranyl-sulfide.] Zimmermann (*Ann.* **204**, (1880) 204).

Uran und seine Verbindungen im allgemeinen.

I. Optische Eigenschaften des Urans und seiner Verbindungen. — Über die sehr charakteristischen Analogien in den Farben der Verbb. des Cr, Mo, W und U: Mendelejeff (*Ann. Suppl.* 8, (1872) 184).

Die *Emissionsspektren* von Uransalzen zeigen bei gewöhnlicher Temp. breite diffuse Banden, die sich bei der Temp. der fl. Luft in viel feinere und zahlreichere Bandengruppen umwandeln. Die Schärfe der Banden bei der tiefen Temp. hat den Nachweis ermöglicht, daß das von verschiedenen Schwingungen ausgesandte Licht nach verschiedenen Seiten polarisiert ist. Das Leuchtvermögen scheint eine Eigenschaft des Atoms U zu sein. Die Phosphorenzspektra erleiden die gleiche Veränderung. Der gleiche Einfluß der Abkühlung auf alle Banden deutet auf deren gemeinsamen Ursprung. Becquerel (*Compt. rend.* **144**, 459, 671; *C.-B.* **1907** I, 1176, 1479). — Über die verschiedenen *Absorptionsspektra* von $UO_2(NO_3)_2,6H_2O$ in festem Zustande, in wss. und alkoh. Lsg.: Vogel (*Ber.* **11**, 914; *J. B.* **1878**, 177). Hierzu vgl. a. Marton u. Bolton (*Chem. N.* **28**, 47, 113, 164, 233, 244, 257, 268; *J. B.* **1873**, 158). Lage der Absorptionsstreifen der Uranylsalze in verschiedenen Lsgs.-Mitteln und Abhängigkeit der Lage von den Eigenschaften des Lsgs.-Mittels; Stärke der Absorption der Uranylsalze in verschiedenen Lsg.-Mitteln: Deussen (*Wied. Ann.* **66**, (1898) 1128; *C.-B.* **1899** I, 401). — Über die Absorption in Uranglas: Burke (*Proc. Roy. Soc.* [A] **76**, 165; *C.-B.* **1905** II, 199); Camichel (*Compt. rend.* **141**, 185; *C.-B.* **1905** II, 596); Houstoux (*Ann. Phys.* [4] **21**, (1906) 535; *C.-B.* **1907** I, 210). Über den Einfluß von Temp.-Änderungen auf die Absorptionsbanden von Urangläsern: Becquerel (*Physikal. Z.* **8**, (1907) 929; *C.-B.* **1908** I, 592). Absorptionskoeffizient von Uranglas: Camichel (*Compt. rend.* **140**, 139; *C.-B.* **1905** I, 652). — Die U^{VI}-Verbb. sind meist *phosphoreszent* und geben ein diskontinuierliches Emissionsspektrum, welches mit 7 bis 8 Banden bzw. Gruppen von Banden zwischen C und F liegt. Ihr Absorptionsspektrum wird von ähnlichen Banden gebildet, die das Emissionsspektrum der Phosphoreszenz fortzusetzen scheinen. Die U^{IV}-Verbb. des U geben kein Phosphoreszenzspektrum, aber ein diskontinuierliches Absorptionsspektrum, das sich weit ins Ultrarot erstreckt. Becquerel (*Compt. rend.* **101**, (1885) 1252). Phosphoreszenz von Uransalzen: Goldstein (*Ber. Berl. Akad.* **1900**, 818; *C.-B.* **1900** II, 756). Über die Luminiszenz von Uransalzen siehe Wiedemann u. Schmidt (*Wied. Ann.* **54**, 604; **56**, 201; *Z. physik. Chem.* **18**, 529; *J. B.* **1895**, 198, 275). — Über die Fluoreszenz von Uranylnitrat und Uranglas: Lommel (*Wied. Ann.* **3**, 113; *J. B.* **1878**, 161). — Al_2O_3 wird durch UO_3 nicht fluoreszierend. Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* **105**, (1887) 347). Weitere Beobachtungen über Uranstrahlen: Becquerel (*Compt. rend.* **123**, (1896) 855; *J. B.* **1897**, 238). Von gewissen Uransalzen freiwillig ausgesandtes Licht: Becquerel (*Compt. rend.* **138**, 184; *C.-B.* **1904** I, 563).

Die katalytische Wrkg. der Uransalze im Sonnenlicht hängt offenbar mit ihrer Radioaktivität nicht zusammen, vielleicht aber mit ihrer Fluoreszenz. Bacon (*Philippine J. Sc.* **2**, 129; *C.-B.* **1907** II, 1054). — Entstehung von Propan aus Buttersäure bei Ggw. von Uransalzen unter der Einwirkung des Lichtes: Wisbar (*Ann.* **262**, (1891) 232); G. Lemoine (*Compt. rend.* **121**, (1895) 817); *Wied. Ann. Beibl.* **20**, 203; *J. B.* **1896**, 79). Zusatz von Uranyloxalat zu Erythrosin verleiht diesem größere Lichtechtheit. Liesegang (*Phot. Arch.* **34**, 321; *C.-B.* **1893** II, 1116).

II. Physiologisches Verhalten des Urans und seiner Verbindungen. — Stark giftige Wrkg. der U-Verbb. auf den Organismus: Woroschelsky (*Chem. Ztg.* **14**, 1002; *J. B.* **1890**, 2281; *C.-B. med. Wissensch.* **1891**, 44; *C.-B.* **1891** I, 368). Hydrops und Glukosurie bei Uranvergiftung: Fleckseder (*Arch. exp. Path.* **56**, (1906) 54; *C.-B.* **1907** I, 184). Physiologische Wrkg. der Uransalze: Chittenden u. Lambert (*Z. Biol.* **25**, (1889) 513). Einw. auf Pflanzen: Loew (*Bull. Coll. Agric. Tokyo* **5**, 173; *C.-B.* **1902** II, 1331). Einw. auf Bakterien: Bechtold (*Z. physik. Chem.* **48**, 385; *C.-B.* **1904** II, 282). Beziehungen zur Bakterienagglutination. Neisser u. Friedemann (*Z. angew. Chem.* **17**, 833; *C.-B.* **1904** II, 388). Wrkg. von Uranylnitrat und anderen Salzen auf Albumine: Szilard (*J. Chim. Phys.* **5**, (1907) 495, 636; *C. B.* **1908** I, 608, 797); Müller (*Z. anorg. Chem.* **57**, 311; *C.-B.* **1908** I, 1369).

Beziehungen des At.-Gew. und der elektrischen Dissoziation zur physiologischen Wrkg.: Sigmund (*J. B. Staatsrealschule in Karolinental* **1902**; *C.-B.* **1903** I, 94).

III. Verwendung des Urans und seiner Verbindungen. a) *In der Beleuchtungstechnik.* — Schmitz-Dumont (*J. Gasbel.* **39**, 697; *C.-B.* **1897** I, 213; *J. B.* **1897**, 687). Vanino u. Gons (*J. prakt. Chem.* [2] **71**, 196; *C.-B.* **1905** I, 915). Kužel (*D. R.-P.* 192290 (1905); *C.-B.* **1908** I, 80; *D. R.-P.* 194348 (1905); *C.-B.* **1908** I, 1007;

D. R.-P. 194707 (1905); *C.-B.* **1908** I. 1008). Planchon (*D. R.-P.* 194896 (1907); *C.-B.* **1908** I, 1010). Lottermoser (*Chem. Ztg.* **32**, 311; *C.-B.* **1908** I, 1653). — b) *Zu Legierungen.* — Darstellung von U-Cu-Legierungen. Moissan (*Bull. soc. chim.* [3] **15**, 1283; *J. B.* **1896**, 545). — c) *In der Stahlindustrie.* — Bedeutung für die Technik unter besonderer Berücksichtigung der Stahlindustrie: Haenig (*Österr. Z. Berg-Hüttenw.* **56**, 177, 196, 208, 221; *C.-B.* **1908** I, 2116). — d) *In der Photographie.* — Verwendung einer mit Oxalsäure versetzten Ammoniumuranylkarbonat-Lsg. in der Photometrie: Von Monckhoven (*Phot. Mitt.* **16**, 129; *Wied. Ann. Beibl.* **4**, 281; *J. B.* **1880**, 197). S. dagegen: Eder (*Phot. Corr.* **16**, 218; *Wied. Ann. Beibl.* 4, 378; *J. B.* **1880**, 198). Uran-Tonung nach Hydrochinon-Entwicklung zur Erzielung schön brauner Töne: Weiz-Brown bei Schnauss (*Chem. Ztg.* **16**, 842; *J. B.* **1892**, 2953). Urantonverfahren für Diapositive: Stieglitz (*Phot. Arch.* **33**, 52; *C.-B.* **1892** I. 615; *J. B.* **1892**, 2959). Tonen von photographischen Silberbildern: Namias (*Bayr. Ind.-Gewerbebl.* **26**, 529; *C.-B.* **65**, II. 792; *J. B.* **1894**, 205). Lumière u. Seyewetz (*Monit. scient.* [4] **19**, 101; *C.-B.* **1905** I. 781). — e) *Verschiedenes.* — Zum Färben von Textilfasern, Leder, Holz und dgl. E. Odernheimer (*D. R.-P.* 72523 (1892); *J. B.* **1894**, 1137). — In der Medizin als „Uranwein" gegen Diabetes mellitus. Pesqui (*Pharm. Ztg.* **46**, 837; *C.-B.* **1901** II, 1123). — Bei der Darst. von Cyaniden. J. W. Swan, Bromlay u. J. A. Kendall Streatham (*Engl. P.* 2500 (1895); *Chem. Ind.* **19**, 531; *J. B.* **1896**, 476). — Chemisch-technisches über U-Verbb.: Patera bei A. W. Hofmann (*Entwicklung d. chem. Ind.*, 836; *J. B.* **1877**, 1121). — Über Verwendung in der Analyse siehe unter IV, A.

IV. Analytisches. A. *Verwendung in der Analyse.* — *Ältere Angaben*: Lampadius (*Handb. z. chem. Analyse der Mineralkörper* **1801**, 157, 313); Göttling (*Prakt. Anleitung zur prüfenden und zerlegenden Chem.* **1802**, 387); John (*Chem. Laboratorium* **1808**, 59, 99, 103, 296, 300, 301, 302); Pfaff (*Handb. anal. Chem.* **1**, (1821) 108, 120, 167, 171, 173, 176, 186, 198, 245, 246; **2**, (1822) 454, 511; Beil. hinter 536). — a) *Zum qualitativen Nachweis*: Von Natrium. Mkr. Nachweis mit Uranylacetat, bzw. Magnesiumuranylacetat. Streng (*22. Ber. Oberhess. Ges. Natur- u. Heilk.* **22**, (1883) 258; **24**, (1885) 56; *Z. Mikr.* **1**, 307; **3**, 129; *C.-B.* **1884**, 495; **1886**, 488; *N. Jahrb. Miner.* **1885**, 21; *Ber.* **18**, *Ref.* 84; *J. B.* **1885**, 1880); vgl. a. bei Natriummagnesiumuranylacetat. — Von Wasserstoffperoxyd in den grünen Pflanzen durch Uranylacetat. Bach (*Compt. rend.* **119**, 286; *Monit. scient.* [3] **44**, 572; *J. B.* **1894**, 382). — Von einigen Alkaloiden. Aloy (*Bull. soc. chim.* [3] **29**, 610; *C.-B.* **1903** II, 396). — Von Kochenille (und anderen Pflanzenfarbstoffen) unter B. von Lacken. Lagorce (*J. Pharm. Chim.* [5] **18**, (1888) 489; *C.-B.* **1889** I, 37).

b) *Zur quantitativen Bestimmung.* — α) In der *Maßanalyse* zur Best. von *Arsen* mit Uranylacetat. Millot u. Maquenne (*Compt. rend.* **86**, 1404; *Dingl.* **230**, 94; *J. B.* **1878**, 1050). Vgl. a. Brügelmann (*Z. anal. Chem.* **16**, 16; *Dingl.* **224**, 558; *J. B.* **1877**, 1045). — *Phosphorsäure.* Allgemein. Pincus (*J. prakt. Chem.* **76**, 104; *J. B.* **1859**, 667); Leconte (*Compt. rend.* **29**, 55; *J. B.* **1849**, 572; *Pharm. J. Trans.* **13**, 80; *J. B.* **1853**, 642); Sutton (*Chem. N.* **1**, 97, 122; *J. B.* **1860**, 622); Pisani (*Compt. rend.* **52**, 72; *J. B.* **1861**, 824); Bödecker (*Ann.* **117**, 195; *J. B.* **1861**, 823); Hoyermann (*Arch. Pharm.* [2] **99**, 193; *J. B.* **1864**, 691); Fresenius, Neubauer u. Luck (*Z. anal. Chem.* **10**, 133; *J. B.* **1871**, 897); Schumann (*J. prakt. Chem.* [2] **6**, 416; *J. B.* **1872**, 896); Kitchin (*Chem. N.* **27**, 199; *J. B.* **1873**, 921); besonders Abesser, Jani u. Märcker (*Z. anal. Chem.* **12**, 239; *J. B.* **1873**, 919); Brügelmann; V. Edwards (*Chem. N.* **73**, 25; *J. B.* **1896**, 2097); Riegler (*Bul. soc. de Sciente* **6**, 37; *C.-B.* **1897** I, 1169; *J. B.* **1897**, 421); Clerc u. Dubois (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, 1108; *C.-B.* **1904** II, 1338); Repiton (*Monit. scient.* [4] **21**, II. 753, 815; *C.-B.* **1907** II. 2078; **1908** I. 295); I. Bay (*Compt. rend.* **146**, 814; *C.-B.* **1908** I. 1948). Keine befriedigenden Resultate: Fr. Scheiding (*Z. angew. Chem.* **1895**, 80; *J. B.* **1895**, 2785). In besonderen Fällen: In Kunstdüngemitteln. Von Grueber (*Z. angew. Chem.* **1895**, 504; *J. B.* **1895**, 2777; *Chem. Ind.* **21**, 250; *C.-B.* **1898** II. 398). Bei Stoffwechselverss. Neumann (*Arch. Anat. Physiol.* **1897**, 552; *J. B.* **1897**, 607). — Verf. der H_3PO_4-Abscheidung mittelst Sn aus den Uranrückständen (von Javory): Kreusler (*Hennebergs J. für Landw.* **1873**, 201). Aufarbeitung der Uranrückstände von H_3PO_4-Bestt.: Strohmer (*Organ Ver. Rübenzuck.-Ind. öst.-ungar. Monarchie* **1877**, 393; *Dingl.* **225**, (1877) 561).

β) *In der Gewichtsanalyse.* — Analytische und präparative Verwendung des Uranyloxalats. Kohlschütter u. Rossi (*Ber.* **34**, 1472; *C.-B.* **1901** II, 190). — Zur Analyse von *Strontiumverbb.*: J. (*Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. u. Landw.* **25**; *C.-B.* **1896** II. 512; *J. B.* **1896**, 2139). — *Vanadin*: Best. als Vanadinuranat: Campagne (*Ber.* **36**, 3164; *C.-B.* **1903** II, 1088). — Zur Trennung von *Chrom und Vanadin*, da Uranvanadat in Essigsäure unl., Uranchromat darin ll. ist: Von Klecki (*Z. anorg. Chem.* **5**, (1894) 380; *J. B.* **1893**, 2094). — *Wolframsäure und Wolframate*: Während Uranylsalze mit Wolframaten keinen

Nd. geben, wird die Wolframsäure durch Uranylnitrat vollständig gefällt. Dagegen fällt Uranylnitrat nicht *Molybdänsäure*; doch ist eine Trennung der beiden Säuren auf diesem Wege nicht möglich, weil die Molybdänsäure mit der Wolframsäure mitgerissen wird. Fanny R. M. Hitshcock (*J. Am. Chem. Soc.* **17**, 483, 484, 520, 537; *J. B.* **1895**, 797). — *Wismut*: Muir (*J. Chem. Soc.* **32**, 674; *Chem. N.* **36**, 211; *J. B.* **1877**, 1048).

B. *Nachweis.* a) *Im Gang der qualitativen Analyse.* — Possetto (*Giorn. Farm. Chim.* **48**, 49; *C.-B.* **1898** I, 634); Noyes u. Bray (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 137; *C.-B.* **1907** I, 1350); Noyes, Bray u. Spear (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 481; *C.-B.* **1908** I, 2203). — Verhalten des U bei der Anwendung des $Na_2S_2O_3$ an Stelle von H_2S im qualitativen Gang: Vortmann (*Monatsh.* **7**, (1886) 418).

b) *Reaktionen.* — Mit Borax bildet UO_3 in der inneren Lötrohrflamme, indem es sich in UO_2 verwandelt, ein schmutzig-grünes Glas, welches, wenn es genug UO_2 enthält, durch schwaches stoßweises Blasen schwarz wird; in der äußeren Flamme auf Platin ein dunkelgelbes Glas. — Mit Phosphorsalz gibt UO_3 in der inneren Lötrohrflamme ein, besonders nach dem Abkühlen, schön grünes Glas, in der äußeren auf Pt ein in der Hitze gelbes, in der Kälte blaßgrünlichgelbes. Berzelius. — Schwach saure Uranyl-Lsgg. färben Kurkumapapier braun. Größerer Überschuß an Essigsäure, sowie freie Mineralsäuren verhindern die Färbung. Durch Betupfen mit verd. Na_2CO_3-Lsg. geht das Braun in Violettschwarz über, das durch HCl wieder in Gelb zurückgeführt wird. Zimmermann (*Ann.* **204**, (1880) 224). Vgl. a. Buchholz bei Gmelin (*Handb. Chem.* **2**, (1844) 603). — Orthophosphate erzeugen mit Uranylacetat oder mit $UO_2(NO_3)_2$ nach Zusatz von Alkaliacetat in h. Lsgg., die freie Essigsäure, aber keine freie Mineralsäure enthalten, einen weißgelben schleimigen Nd., der bei Ggw. einer genügenden Menge Uranylsalz sämtliche H_3PO_4, und zwar auf 1 Mol. 2 Mol. UO_3, enthält. [Genaures bei U und P.] Arendt u. Knop (*C.-B.* **1856**, 769, 804, mit Zahlenbelegen). Der Nd. rötet sich nicht beim Zusammenbringen mit $K_4Fe(CN)_6$; fügt man daher die Uranlösung tropfenweis zu obiger Lsg. des Phosphats, so färbt ein herausgehobener Tropfen der Mischung $K_4Fe(CN)_6$ erst dann braunrot, wenn überschüssiges Uransalz vorhanden ist, und zeigt damit an, daß sämtliche Phosphorsäure ausgefällt ist: Maßanalytische Best. der Phosphorsäure [S. 1055]. In kalkhaltiger Lsg. erzeugt, enthält der Nd. auch Calciumphosphat. Märcker. Er löst sich wenig in wss. SO_2, Gerland (*Chem. N.* **23**, 136; *J. B.* **1871**, 280); löst sich in viel überschüssigem Na_2CO_3. Reichardt (*Arch. Pharm.* [3] **2**, (1873) 233). Sd. NaOH entzieht H_3PO_4 völlig oder fast völlig. Jani (*C.-B.* **1871**, 219; *J. B.* **1871**, 331). Ammoniumacetat-Lsg. löst $^1/_{50000}$, Essigsäure $^1/_{67000}$, ein Gemisch beider nur $^1/_{30000}$ des (ammoniakhaltigen) Nd. Kitchin (*Chem. N.* **27**, (1873) 199; *Bull. soc. chim.* [2] **20**, (1873) 177). — $K_4Fe(CN)_6$ gibt mit Uranylsalzen einen dem Cupriferrocyanid sehr ähnlichen Nd. von Uranylferrocyanid. Nach Kern (*Chem. N.* **33**, 5; *J. B.* **1876**, 1002) soll die U-Verb. ll. in HCl, die Cu-Verb. unl. sein; zur Trennung verwendbar. Die Lsg. des Uranylferrocyanids in HCl färbt sich, mit einigen Tropfen HNO_3 einige Min. gekocht, grün (Nachweis von U). Kern. Diese Angaben sind unrichtig: Die schwach gelbe Lsg. von völlig ausgewaschenem Uranylferrocyanid in verd. HCl wird beim Kochen mit einigen Tropfen HNO_3 stärker gelb, grün nur bei Ggw. von $K_4Fe(CN)_6$. Die Trennung von Cu und U nach Kern ist unmöglich. Dagegen ist ein charakteristischer Unterschied der, daß sich das Uranylferrocyanid beim Erwärmen mit $(NH_4)_2CO_3$ mit schwachgelber, das Cuprisalz mit blauer Farbe löst. H. Fresenius (*Z. anal. Chem.* **16**, 238; *J. B.* **1877**, 1068). Vgl. a. Luckow (*Chem. Ztg.* **15**, 1491; *J. B.* **1891**, 2493). — Ein Gemisch von $K_3Fe(CN)_6$ und $(UO_2)SO_4$ scheidet unter der Einwirkung des Lichtes einen rotbraunen Nd. ab, der viel Uranylferrocyanid enthält. Eder (*Ber. Wien. Akad.* [II] **92**, 340; *Monatsh.* **6**, (1885) 497). Vgl. a. Luckow. — Uranylnitrat-Lsgg. werden durch gefälltes, in W. aufgeschlämmtes basisches Zinkkarbonat in der Kälte vollständig gefällt. Der Nd. ist (mit wenig ZnO verunreinigtes) Uransäurehydrat. Kohn (*Z. anorg. Chem.* **50**, 315; *C.-B.* **1906** II, 1237). — Verhalten der Alkalichromate gegen Uranyl-Lsgg.: Formánek (*Ann.* **257**, 103; *J. B.* **1890**, 583). [Siehe bei U und Cr.] — Lösliche U-Salze geben keine Ndd. mit einer Lsg. von Kaliumchromicomolybdat. Hall (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 692; *C.-B.* **1907** II, 523). — Uran erzeugt keine Blaufärbung mit Nitrosodisulfonsäure. P. Sabatier (*Compt. rend.* **122**, (1896) 1479, 1537; **123**, (1896) 255). — Farben-Rk. der Uransalze: Aloy (*Bull. soc. chim.* [3] **27**, 734; *C.-B.* **1902** II, 563).

c) *Nachweis in besonderen Fällen.* — Nachweis von Uranosalz: Rossi (*Dissert., München* **1902**). [Vgl. a. unter d) (S. 1057)]. Mkr. Nachweis: Reinsch (*Ber.* **14**, (1881) 2331). — Die stark giftigen l. Uranverbb. werden in Speiseresten usw. bestimmt, nachdem H_3PO_4 nach der Methode von Fresenius mit $K_4Fe(CN)_6$ in saurer Lsg. und Fe mit Ammoniumacetat in der Siedehitze entfernt sind. Von Merten (*Nederl. Tijdschr. Pharm.* **8**, 306; *C.-B.* **1896** II, 929; *J. B.* **1896**, 2182).

d) *Durch Spektralanalyse und andere optische Erkennungszeichen.* — Spektralanalyse der reduzierten Uranylsalze: ZIMMERMANN (*Ann.* **213**, (1882) 318). — Spektroskopischer Nachweis von Spuren von U^{IV}-Verbb.: BECQUEREL (*Compt. rend.* **101**, (1885) 1254). — Nachweis mittels Absorptionsspektralanalyse unter Verwendung von Alkanna. FORMÁNEK (*Z. anal. Chem.* **39**, 409; *C.-B.* **1900** II, 741). — Nachweis von Uranyl- neben Uranosalzen durch Belichtung mit einem elektrischen Flammenbogen durch ein violettes Glas auf Grund der Fluoreszenz der ersteren. Sehr empfindlich. ALOY u. AUBER (*Bull. soc. chim.* [4] **1**, 569; *C.-B.* **1907** II, 883).

e) *Qualitative Scheidung von anderen Verbb.* — Von anderen Metallen durch Oxalsäure. LUCKOW (*Z. anal. Chem.* **26**, (1887) 9). — U, Fe, Al, Co von Mn, Zn, Mg, Ca, Sr, Ba durch $(NH_4)_2S$, Essigsäure und $K_2C_2O_4$. VON REIS (*Ber.* **14**, (1881) 1177). — Unterscheidung des U von Davyum: KERN (*Chem. N.* **36**, 255; *J. B.* **1877**, 319). — Prüfung auf He in uranhaltigen Mineralien. BORDAS (*Compt. rend.* **146**, 896; *C.-B.* **1908** I, 2112).

C. *Gewichtsanalytische Bestimmung.* a) *Durch Elektrolyse.* — Aus den vollständig neutral gehaltenen Uranyl-Lsgg. nur in geringen Mengen als gelblich-grauer, in HCl unter Entw. von H l. metallischer Nd.; in sauren Lsgg. geht UO_3 in UO_2 über. LUCKOW (*Z. anal. Chem.* **19**, (1880) 18). Vgl. a. SCHUCHT (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **39**, 121; *C.-B.* **1880**, 374): SMITH (*Ber.* **13**, (1880) 751); MC CUTCHEON (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 1445; *C.-B.* **1907** II, 2074). — In Acetat-Lsg. HEIDENREICH (*Ber.* **29**, 1585; *J. B.* **1896**, 2125); SMITH u. WALLACE (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, 279; *C.-B.* **1898** I, 1063; *Elektrochem. Z.* **5**, 167; *C.-B.* **1898** II, 1216); FERNBERGER u. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **21**, 1001; *C.-B.* **1899** II, 1087); KOLLOCK u. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **23**, 607; *C.-B.* **1901** II, 795); WHERRY u. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 806; *C.-B.* **1907** II, 743).

b) *Sonstige Methoden.* — Als U_3O_8. A. COLANI (*Ann. Chim. Phys.* [8] **12**, (1907) 79). Als Uranohydroxyd. SMITH (*Ber.* **13**, (1880) 751). — Durch H_2O_2. FAIRLEY (*Chem. N.* **62**, 227; *J. B.* **1890**, 2380). Quantitative Fällung der Uranperoxyde. MAZZUCCHELLI (*Atti dei Linc.* [5] **15**, (1906) II, 429, 494; **16**, (1907) II, 576; *C.-B.* **1907** I, 303; **1908** I, 218; *Gazz. chim. ital.* **37**, I, 144; *C.-B.* **1907** II, 425). — Durch NH_3 unter Zusatz von NH_4Cl. ROSE (*Z. anal. Chem.* **1**, (1862) 411); REMELÉ (*Z. anal. Chem.* **4**, (1865) 371); ZIMMERMANN (*Ann.* **199**, (1879) 15). — Bestimmung als Ammoniumuranat. KERN (*J. Am. Chem. Soc.* **23**, 685; *C.-B.* **1901** II, 1180); GIOLITTI (*Gazz. chim. ital.* **34**, II, 166; **35**, II, 145; *C.-B.* **1904** II, 1071; **1905** II, 1225). — Als Phosphat. KERN. — Fällung mit Oxalsäure nach vorheriger Reduktion mit Zn und HCl oder $NaHSO_3$. ROSSI (*Dissert., München* **1902**). — Quantitative Best.: BORNTRÄGER (*Z. anal. Chem.* **37**, 436; *C.-B.* **1898** II, 606). — Untersuchung von Uranerzen. FRITCHLE (*Chem. N.* **82**, (1900) 258; *C.-B.* **1901** I, 63). Vgl. a. ALIBEGOFF (*Ann.* **233**, (1886) 143).

D. *Maßanalytische Bestimmung.* — BELOHOUBEC (*J. prakt. Chem.* **99**, (1866) 23, 31; *Z. anal. Chem.* **6**, (1867) 120); CHASTAING (*Bull. soc. chim.* [2] **34**, (1880) 21); ZIMMERMANN (*Ann.* **204**, (1880) 207; **213**, (1882) 300). — Durch Reduktion einer $(UO_2)SO_4$-Lsg. mit Zn und Titration mit $KMnO_4$ in CO_2-Atmosphäre. KERN. Mittels des Zinkreduktors. PULMAN (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **16**, 229; *C.-B.* **1903** II, 851). — Jodometrisch. GLASMANN (*Ber.* **37**, 189; *C.-B.* **1904** I, 696; *J. russ. phys. Ges.* **36**, 317; *C.-B.* **1904** I, 1537). — Titration des UO_3 und phosphorsäurehaltiger Uranyl-Lsg. LIENAU (*Beiträge zur Kenntnis der Uranylsalze, Dissert., Berlin* (*Leipzig*) **1898**, 12); BELOHOUBEC; ZIMMERMANN. — Kolorimetrische Best. kleiner Mengen in Mineralien. BRUTTINI (*Gazz. chim. ital.* **23**, I, 251; *J. B.* **1893**, 2129).

E. *Trennungen.* — Vgl. bei den einzelnen Metallen auch den Abschnitt: „Trennung von größeren Gruppen von Metallen“ (S. 1058). — Trennung von:

Alkalien: H. ROSE (*Z. anal. Chem.* **1**, (1862) 411); REMELÉ (*Pogg.* **124**, (1865) 143; *Z. anal. Chem.* **4**, (1865) 379); STOLBA (*Z. anal. Chem.* **3**, (1864) 71); ZIMMERMANN (*Ann.* **204**, (1880) 206; **213**, (1882) 292); RAMMELSBERG (*Ber. Berl. Akad.* **1884**, 857; *Wied. Ann.* **24**, (1885) 293); SMITH u. HEYL (*Z. anorg. Chem.* **7**, 82; *J. B.* **1894**, 2389). Vgl. a. bei „Trennung von Chrom und den Alkalien“.

Alkalischen Erden: ALIBEGOFF (*Ann.* **233**, (1886) 143). — *Alkalien und alkalischen Erden:* RAMMELSBERG, KERN; durch Elektrolyse. TH. P. MCCUTCHEON JR.

Arsen: Vgl. unter „Trennung von größeren Gruppen von Metallen“.

Blei: RAMMELSBERG.

Cadmium: RAMMELSBERG.

Chrom: GIBBS (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **4**, 110; *C.-B.* **1873**, 281); DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [5] **12**, (1877) 139); FORMÁNEK (*Listy chem.* **11**, 217; *C.-B.* **1887**, 1407). Durch Elektrolyse. CLASSEN (*Ber.* **17**, (1884) 2483). Vgl. a. bei: „Trennung von Eisen“. — *Chrom und Alkalien:* FORMÁNEK (*Ann.* **257**, (1890) 111).

Eisen: [Vgl. a. „Zink, Kobalt, Nickel".] Rheineck (*Chem. N.* **24**, (1871) 233); Zimmermann (*Ann.* **199**, 13; *J. B.* **1879**, 1051); Pisani (*Compt. rend.* **52**, (1861) 106); Ditte (*Ann. Chim. Phys.* [5] **12**, (1877) 137); Burcker (*J. Pharm. Chim.* [4] **27**, 347; *C.-B.* **1878**, 453; *Dingl.* **230**, 96; *J. B.* **1878**, 1060); Smith u. Heyl (*Z. anorg. Chem.* **7**, 82; *J. B.* **1894**, 2389); P. H. Walker (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, 513; *C.-B.* **1898** II, 508); Kern (*J. Am. Chem. Soc.* **23**, 685; *C.-B.* **1901** II, 1180). Durch Elektrolyse. Classen (*Ber.* **17**, (1884) 2481); Kollock u. Smith (*J. Am. Chem. Soc.* **27**, (1905) 1527; *C.-B.* **1906** I, 593).

Eisen und Chrom: Ditte (*Ann. Chim. Phys.* [5] **12**, (1877) 135, 140; *Compt. rend.* **85**, (1877) 281).

Gallium: Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* **95**, (1882) 503).

Gold: Jannasch u. Mayer (*Ber.* **38**, 2129; *C.-B.* **1905** II, 355).

Kobalt: Mc Cullock (*Chem. N.* **59**, (1889) 51).

Kupfer: Rammelsberg; Kern (*Chem. N.* **53**, 5; *J. B.* **1876**, 1002). Elektrolytisch. Ashbrook (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, 1283; *C.-B.* **1904** II, 1761). Titrimetrisch. Brearley (*Chem. N.* **76**, 291; *J. B.* **1897**, 945). Cyanometrisch. Brearley u. Jervis (*Chem. N.* **78**, 177, 190; *C.-B.* **1898** II, 1033). Einfluß auf die Best. des Cu durch Titration mit KCN. Brearley (*Chem. N.* **76**, (1897) 291, 303; *C.-B.* **1898** I, 348). Vgl. a. bei B, b), S. 1056.

Magnesium: Rammelsberg.

Mangan: Rammelsberg.

Palladium: Jannasch u. Rostosky (*Ber.* **37**, 2441; *C.-B.* **1904** II, 367).

Nickel: Siehe Zink, Kobalt, Nickel.

Phosphorsäure [teilweise unter Benutzung der Angaben in Lienau (*Dissert., Berlin* **1898**)]: Ouvrard (*Compt. rend.* **110**, (1890) 1333); Werther (*J. prakt. Chem.* **43**, (1848) 321); Berzelius (*Schw.* **44**, (1825) 29); Philips (*Schw.* **44**, (1825) 42); Rose (*Handb. anal. Chem.*); Chasteing (*Bull. soc. chim.* [2] **34**, (1880) 20); Grandeau (*Ann. Chim. Phys.* [6] **8**, (1886) 223); Reichardt (*Z. anal. Chem.* **8**, (1869) 116); Fresenius u. Hintz (*Z. anal. Chem.* **34**, (1895) 437); Herschel (*Ann.* **44**, (1842) 310); Lienau (*Dissert., Berlin* **1898**); Rossi (*Beitr. z. Kenntnis des vierwert. U, Dissert., München* **1902**); Blinkoff (*Beitr. z. Kenntnis kondens. Uranylverbb., Dissert., Bern* **1906**); A. Colani (*Ann. Chim. Phys.* [8] **12**, (1907) 91).

Quecksilber: Jannasch u. Alffers (*Ber.* **31**, 2377; *C.-B.* **1898** II, 1034). Durch Elektrolyse. Classen (*Ber.* **19**, (1886) 323).

Thallium: Rammelsberg.

Thorium: Jannasch u. Schilling (*J. prakt. Chem.* [2] **72**, 26; *C.-B.* **1905** II, 708).

Vanadin: Finn (*J. Am. Chem. Soc.* **28**, 1443; *C.-B.* **1906** II, 1779).

Wismut: Kammerer (*J. Am. Chem. Soc.* **25**, 83; *C.-B.* **1903** I, 669). Durch Elektrolyse. Classen.

Wolfram: Ibbotson u. Brearley (*Chem. N.* **80**, (1899) 293; *C.-B.* **1900** I, 266).

Zink: Zimmermann (*Ann.* **199**, (1879) 1; **204**, (1880) 226). Durch Elektrolyse. Classen (*Ber.* **17**, (1884) 2483).

Zink, Kobalt, Nickel: Gibbs (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **39**, 58; *Z. anal. Chem.* **3**, 327; *J. prakt. Chem.* **95**, 356; *Z. Chem.* [2] **1**, 307; *C.-B.* **1865**, 405; *Dingl.* **178**, 138; *Chem. N.* **11**, 101, 102, 125, 147, 148, 174; *J. B.* **1865**, 727).

Zirkonium: P. H. Walker (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, 513; *C.-B.* **1898** II, 508).

Trennung von größeren Gruppen von Metallen:

Von Eisen, Mangan, Kobalt, Kupfer, Blei, Zink usw.: Rose (*Z. anal. Chem.* **1**, (1862) 411); Remelé (*Z. anal. Chem.* **4**, (1865) 371). — Best. des U in Erzen, die As_2O_5, P_2O_5, Cu und Fe enthalten. Fresenius u. Hintz (*Z. anal. Chem.* **34**, 437; *Z. angew. Chem.* **1895**, 502; *J. B.* **1895**, 2863). — Von Metallen der 5. und 6. Gruppe. Kern. — Von Yb, Sc im Euxenit. Nilson (*Oefvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **1880**, Nr. 6; *Ber.* **13**, (1880) 1430, 1439). — Von Erden und seltenen Erden bei der Analyse von Samarskit und anderen Niobaten (Columbit, Tantalit). Smith (*Am. Chem. J.* **5**, (1883) 44, 73; *Chem. N.* **48**, (1883) 13, 29; **51**, (1885) 289, 304).

Uran und Sauerstoff.

Übersicht: I. *Uransuboxyde*, S. 1058. — II. *Uranooxyd*, UO_2, S. 1059. — III. *Uranouranioxyde*. A. $3UO_2$, $2UO_3$, S. 1063. — B. U_2O_5, S. 1063. — C. U_3O_8, S. 1064. — D. U_7O_{20}, S. 1070. — IV. *Urantrioxyd, Uransäure*, UO_3, S. 1070. — V. *Uranperoxyde*, S. 1076.

I. Uransuboxyde. A. *Von nicht näher angegebener Zusammensetzung.* — Bei der Elektrolyse von Uranylnitrat und durch Reduktion von U_2O_5 mit H bei hoher Temp. erhält man ein schwarzes pyrophorisches Prod. Oechsner de Coninck u. Camo (*Bull. Acad. Belg.* **1901**, 321; *C.-B.* **1901** II, 175). [S. a. S. 1083.]

B. $U(OH)_2$ (?). – Reduziert man Uranylsalze durch Zn, so erhält man [unter nicht genau angegebenen Umständen] bald hellgrüne Lsgg., die durch Alkalien hellgrün gefällt werden und UO_2 enthalten, bald hyazinthrote Lsgg. von U_2O_3, welche jedoch ebenfalls mit Alkalihydroxyden hellgrüne Ndd. liefern. Die Oxydationsstufen wurden durch $KMnO_4$ bestimmt. Guyard (*Bull. soc. chim.* [2] **1**, 89; *J. B.* **1863**, 693). Diese Angabe ist nicht mit den maßanalytischen Verss. von Hermann (*Uranverbb., Göttingen* **1861**. 37), von Follenius (*Z. anal. Chem.* **11**, (1872) 179) und von Beloubek (*Z. anal. Chem.* **16**, (1877) 104) vereinbar. S. M. Jörgensen (ds. Handb., 6. Aufl., Heidelberg 1897, II, **2**, 374). Guyards Verb. ist $U(OH)_4$. Reduziert man UO_2Cl_2 mit Zn und HCl, bis die Lsg. hyazinthrot geworden ist, also UCl_3 enthält, so entsteht auf Zusatz von NH_3 ein brauner Nd., wahrscheinlich von der Formel $U(OH)_3$, der schnell in grünes $U(OH)_4$ übergeht; letzteres verwandelt sich in Uranouranihydroxyd und schließlich in Ammoniumuranat. Dieselben Erscheinungen beobachtete Peligot aus seinem auf trocknem Wege dargestellten UCl_3, deutete sie aber nicht richtig. Zimmermann (*Ann.* **216**, (1883) 12).

C. U_2O_3 (?). — Fällt man wss. UCl_3 mit NH_3, so erhält man einen braunen Nd., der vielleicht ein Suboxyd [-Hydrat? Gmelin] ist. Er verwandelt sich in einigen Augenblicken unter Entw. von H in ein an O reicheres grüngelbes Suboxyd [-Hydrat? Gmelin]. Dieses geht an der Luft zuerst in braunes Uranohydroxyd, dann in gelbes Ammoniumuranat über. Peligot.

II. Uranooxyd. UO_2. a) *Wasserfrei.* α) *Bildung und Darstellung.* α¹) *Ohne Reduktionsmittel.* — 1. Entsteht krist. durch langes Schmelzen eines Uranoxyds mit Borax. Hillebrand (*Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 249). Auf diesem Wege aus U_3O_8. Hillebrand (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **113**, (1893) 41; *Z. Kryst.* **25**, (1896) 283; *J. B.* **1895**, 860). — 2. Durch Glühen in indifferenten Gasen (wie CO_2 oder N) wird U_3O_8 vollständig in UO_2 übergeführt. Alibegoff u. Krüss nach Zimmermann (*Ann.* **232**, 273; *J. B.* **1886**, 436). — 3. Am einfachsten und quantitativ beim Glühen des mit einigen Tropfen HFl befeuchteten Oxyds U_3O_8. UO_3 gibt beim Erhitzen U_3O_8, aber bei Ggw. von HFl-Dämpfen geht dieses in UO_2 über. [Vgl. a. UFl_6,2HFl.] Ditte (*Compt. rend.* **91**, (1880) 117; *Ann. Chim. Phys.* [6] **1**, (1884) 342). — 4. Beim Glühen des Kaliumuranylchlorids für sich, oder beim Eindampfen des Kaliumuranats mit HCl und Glühen des Rückstandes bei Luftabschluß. Peligot. Wöhler (*Ann.* **41**, (1842) 345) verdampft die Lsg. des Ammoniumuranats in HCl mit überschüssigem NH_4Cl und etwa gleich viel NaCl zur Trockne, glüht den Rückstand in einem bedeckten Tiegel bis zum Schmelzen des NaCl, welches die Luft abhält, und zieht mit W. aus. [Vgl. Urannitrid.] Hillebrand (*Z. anorg. Chem.* **3**, 243; *J. B.* **1893**, 585). — 5. Durch etwa sechsstündiges Erhitzen eines Gemenges von U_3O_8 mit einem großen Überschuß von trockenem NH_4Cl in einem Porzellantiegel, der in einem hessischen Tiegel mit dicht gepackter Holzkohle umgeben ist, im Windofen auf Weißglut. Smith u. Matthews (*J. Am. Chem. Soc.* **17**, (1895) 687). — 6. Durch Erhitzen von Na_2UCl_6 in Wasserdampf, der durch CO_2 zugeführt wird, im Schiffchen. Die Rk. beginnt unterhalb des Schmp. des Na_2UCl_6 unter reichlicher Entw. von HCl. Etwas unter Rotglut sehr heftige Rk. Das Doppelchlorid bewegt sich allmählich dem Dampfstrome entgegen, wird von W. aufgenommen und hinterläßt ein schwarzes kristallinisches Pulver. Colani (*Ann. Chim. Phys.* [8] **12**, (1907) 59). — 7. Beim Erhitzen von UO_2Br_2 an der Luft spaltet sich Br außerordentlich glatt ab. Oechsner de Coninck (*Compt. rend.* **135**, (1902) 900; *C.-B.* **1903** I, 127).

α²) *Mit Reduktionsmitteln.* — 1. U_2O_5 wird mit $^1/_{20}$ Kohlenpulver dem heftigsten Essenfeuer ausgesetzt. Bucholz. Richter reduzierte mit Rindsblut. Klaproth mit Öl. — 2. Man erhitzt Uranylphosphat mit 3 T. trocknem Na_2CO_3 und 3 T. KCN anfangs gelinde, dann zum Schmelzen und zieht mit NH_4Cl-haltigem W. aus. H. Rose (*Traité chim. anal., Paris* **1862**, II, 728). — 3. Wertheim (*J. prakt. Chem.* **29**, (1843) 211) glüht U_3O_8 mit trockner Oxalsäure bei Luftabschluß. Berzelius Uranyloxalat unter Luftabschluß, Peligot

sowie Ebelmen glühen Uranyloxalat in trocknem H. Die Einw. ist so heftig, daß man den Gasstrom einige Zeit verlangsamen muß, damit die M. nicht fortgeschleudert wird. Zuerst entsteht U_2O_5, dann UO_2. Nach beendigter Rk. ist das mit H gefüllte Rohr wegen der pyrophorischen Eigenschaften des UO_2 zuzuschmelzen. Peligot. Wird auf Kirschrotglut erhitzt, so ist UO_2 nach dem Erkalten in H luftbeständig. Ebelmen. Das so erhaltene UO_2 enthält nach Rammelsberg Wasserstoff. — 4. Glüht man in trocknem H, so erfolgt die Reduktion unter Erglühen in einigen Minuten. Arfvedson; Lecanu. Ist das U_3O_8 dicht, wie das durch Glühen von Uranylnitrat erhaltene, so muß man das Rohr wiederholt schütteln, um vollständige Reduktion zu erreichen. Arfvedson. — 5. Durch Erhitzen von UO_3 im H-Strome bei sehr hoher Temp., von der Pfordten (*Ann.* **222**, (1883) 142); bei heller Rotglut, Sabatier u. Senderens (*Bull. soc. chim.* [3] **13**, 870; *Compt. rend.* **120**, 618; *J. B.* **1895**, 560); oder von krist. $UO_2(OH)_2$ in H. Aloy (*Bull. soc. chim.* [3] **23**, (1900) 368). — 6. Man glüht Kaliumuranylchlorid in trocknem H, so lange HCl entweicht, und entfernt KCl und unzers. Salz durch Waschen mit Wasser. Arfvedson. — 7. Durch Reduktion von UO_3, UO_2Cl_2, UO_2Br_2 durch H bei verschiedenen Tempp. entstehen verschiedene Modifikationen von UO_2. Oechsner de Coninck (*Bull. Acad. Belg.* **1904**, 448; *C.-B.* **1904** II, 295). — 8. Beim Glühen von Uranylnitrat, Peligot, oder von Uranosulfat, Ebelmen, Hermann, in Wasserstoff. — 9. U_2O_5 wird reduziert durch Erhitzen mit S, Ebelmen, oder mit S und NH_4Cl, Hermann (*Uranverbb., Göttingen* **1861**, 17; *J. B.* **1861**, 258). — 10. Beim Schmelzen des Natriumuranats mit gleich viel NH_4Cl und S, bis die Masse ruhig fließt. Ausziehen mit W. läßt dann kleine Kristalle von UO_2 zurück. Hermann. — 11. Beim Glühen von UO_3 oder U_3O_8 in trocknem, mit CS_2-Dampf beladenem Kohlendioxyd. Hermann. — 12. Beim Erhitzen von Uranosulfat mit K_2S_5 auf 200° im bedeckten Tiegel. Hermann.

β) *Physikalische Eigenschaften.* — Nach (1) unter α^1) oktaedrische Kristalle von $D._4$ mindestens gleich 10.95 (möglicherweise gleich 11, bezogen auf den leeren Raum), Hillebrand (*Z. anorg. Chem.* **3**, 243; *J. B.* **1893**, 585); beim Erhitzen von UFl_6,2HFl [s. dieses] schwarze glänzende Kristalle, Ditte; nach (4) unter α^1) metallglänzende Schuppen, Peligot, schwarzes Kristallpulver, Wöhler; nach (5) unter α^1) rötlichbraun, frei von N und Cl, Smith u. Matthews; nach (6) unter α^1) sehr rein, die reinsten Kristalle rötlich und u. Mk. durchscheinend, Colani; nach (7) unter α^1) ziegelrote Masse. Oechsner de Coninck. Nach (1) unter α^2) mkr. feine schwach metallglänzende eisengraue Nadeln, Bucholz; von D. 6.44; Klaproth; 6.94, Richter; 9.0. Bucholz. Höchst strengflüssig. Bucholz. Nach (3) unter α^2) bei niedriger Temp. hellzimmtbraun, äußerst pyrophorisch, Peligot; wenn bei Kirschrotglut gebildet, kupferrotes metallglänzendes, nicht pyrophorisches Kristallpulver von D. 10.15. Nach Oxydation an der Luft und Reduktion durch H erscheint es dunkelrot, nicht mehr metallglänzend. Ebelmen. Nach (4) unter α^2) leberbraun, Arfvedson, schwarz. Laugier; Boudet. Nach (5) unter α^2) schwarzes glänzendes nicht pyrophorisches Pulver, u. Mk. kleine rombische meistens auf den vier Ecken abgestumpfte Tafeln. Aloy. Nach (6) unter α^2) metallglänzendes Pulver aus mkr. regelmäßigen Oktaedern, welche an den Kanten ein wenig rotbraun durchscheinen und ein rotbraunes Pulver geben. Arfvedson. Nach (9) unter α^2) schwarzes Pulver. Ebelmen. — Best. des Mol.-Gew. durch vorsichtiges Glühen von UO_2Br_2 ergibt im Mittel aus 5 Verss. 272.5, zusammen mit frühern Werten 272.38. Einzelwerte ber. nach der Proportion: Gew. UO_2Br_2: Gew. UO_2 nach dem Glühen = Mol.-Gew. UO_2Br_2: Mol.-Gew. UO_2. Oechsner de Coninck (*Bull. Acad. Belg.* **1907**, 1041; *C.-B.* **1908** I, 1607). Drei durch Zers. von Uranylchlorid mit H ausgeführte Bestt. ergeben im Gegensatz zu jenen Unterss. 270.3, 270.1, 270.4. Oechsner de Coninck (*Bull.*

Acad. Belg. **1908**, 163; *C.-B.* **1908** I, 2013). — Isomorphie von UO_2 und ThO_2: Hillebrand.

γ) *Chemisches Verhalten.* — UO_2 zeigt stark basische Eigenschaften im Gegensatz zu UO_3. Zimmermann (*Ann.* **213**, (1882) 290). — Bei niedriger Temp. gebildetes UO_2 oxydiert sich äußerst leicht und unter Feuererscheinung zu schwarzem U_2O_5, Peligot, bei weiterem mäßigen Erhitzen an der Luft oder in O wird es zu grünem U_3O_8. In letzterem Falle nimmt es dabei um 3.71 % Arfvedson (3.69, Berzelius, 3.67. Marchand. 3.97, Peligot, 3.91, Ebelmen), an Gewicht zu (ber. 3.92). Werden 0.3363 g 15 Minuten über einer Bunsenflamme erhitzt, so nehmen sie um 0.0119 g zu, in weiteren 25 Min. um 0.0011 g, zusammen um 0.0130 g (ber. für den Übergang in U_3O_8 0.0132 g). Smith u. Matthews (*J. Am. Chem. Soc.* **17**, (1895) 687). Gibt ohne merkliches Erglühen an der Luft U_3O_8. Sabatier u. Senderens (*Compt. rend.* **114**, 1431; *J. B.* **1892**, 588). Im Knallgasgebläse verbrennt es mit Funkensprühen. Clarke (*Gilb.* **62**, (1819) 353). Das nach (4) unter α^1) oder (1) oder (4) unter α^2) bereitete dichte UO_2 entzündet sich erst bei anfangendem Glühen und verglimmt unter Aufschwellen zu U_3O_8. Bucholz, Arfvedson, Lecanu, Clarke. [Vgl. a. U_2O_5 (S. 1063).] Das nach (5) unter α^2) gewonnene wird erst durch langes Erhitzen auf Rotglut in U_3O_8 verwandelt. Aloy. Das nach (7) unter α^2) bereitete ist gegen hohe Temp. beständig, geht beim Erhitzen in H allmählich in eine schwarze Modifikation über, gibt hierbei aber nur ganz geringe Spuren O ab. Oechsner de Coninck. — Wasserdampf wird bei Rotglut unter B. von grünem U_3O_8 zersetzt. Regnault (*Ann. Chim. Phys.* **62**, (1836) 358). — Wird von NO unterhalb 500° unter ziemlich lebhaftem Erglühen zum schwarzen U_2O_5 oxydiert. Sabatier u. Senderens. Nach (4) unter α^2) dargestelltes wird bei 450° durch N_2O nicht verändert, sonst entstehen bei 500° UO_2 und U_2O_5. NO_2 gibt bei 500° basisches Nitrat. Sabatier u. Senderens (*Bull. soc. chim.* [3] **13**, 870; *Compt. rend.* **120**, 618; *J. B.* **1895**, 560; *Ann. Chim. Phys.* [7] **7**, 348; *J. B.* **1896**, 411). — Glühen mit S wirkt nicht (fast nicht, Lecanu) ein. Ebelmen. H_2S verändert beim Glühen nicht. Arfvedson. — Vereinigt sich bei Rotglut mit trocknem Cl zu UO_2Cl_2. Peligot. Das Gemisch mit Kohle liefert beim Erhitzen in Chlor CO_2, CO und UCl_4, Peligot, und UCl_5. Roscoe. HCl verändert das glühende UO_2 nicht, doch wird es dabei nicht pyrophorisch. Peligot. Bromdampf gibt beim Überleiten über das glühende Gemisch mit Kohle UBr_4. Hermann. — Beim Glühen in CS_2-Dampf wird $UO_2.2US_2$ gebildet, dagegen wirkt ein Gemisch von CO_2 und CS_2-Dampf nicht. Hermann. — K entzieht bei seiner Verdampftemp. keinen Sauerstoff. Plantamour (*J. prakt. Chem.* **23**, (1841) 230). — Das nach (3) unter α^2) und besonders das nach (9) unter α^2), nicht aber das nach (6) unter α^2) dargestellte scheidet aus $AgNO_3$-Lsg. Silber aus unter B. von Uranylnitrat. Ebelmen; Smith u. Shinn (*Z. anorg. Chem.* **7**, 47; *J. Am. Chem. Soc.* **16**, 569; *J. B.* **1894**, 650). Vgl. b, α) und c). — Löst sich selbst beim Kochen nicht in verd. HCl oder H_2SO_4, wohl aber in konz. H_2SO_4. Peligot. Die Lsg. entsteht nur bei Zusatz von etwas Wasser, H. Rose; enthält sowohl Urano- als Uranylsalz. Ebelmen; H. Rose. Das nach (5) unter α^2) erhaltene ist, wie die übrigen amorphen und krist. Modifikationen, wl. in verd. HCl und H_2SO_4. Aloy. Eine Lsg. von UO_2 (nach (7) unter α^2)) in konz. H_2SO_4 gibt nach Verd. durch W. mit wss. Methylamin einen braunflockigen Nd. Er ist sll. in verd. Säuren; verändert nach dem Waschen mit W. durch mehrstündiges Erhitzen mit W. sein Aussehen und verwandelt sich in eine schwere staubige, in verd. Säuren viel schwerer l. Modifikation, die dem ursprünglichen Nd. polymer ist. Oechsner de Coninck. Die sauren Lsgg.,

die sich von UO_2 ableiten, sind grün. Von Der Pfordten (*Ann.* **222**, (1883) 140). Katalytischer Einfluß von UO_2 auf den Zerfall von SO_3HCl in SO_2Cl_2 und H_2SO_4: Ruff (*Ber.* **34**, 3509; *C.-B.* **1901** II, 1292). L. in HNO_3 unter B. von Uranylnitrat. Peligot. Längeres Kochen mit NH_4Cl löst UO_2 nicht. H. Rose.

		Smith u. Matthews nach (α^1, 5) Mittel aus 2 Bestt.	Colani (α^1, 6)
	Berechnet	Gefunden.	
U	88.2	88.12	88.3

b) *Uranohydroxyde.* α) *Von nicht angegebener Zusammensetzung.* [Vgl. a. unter c).] — NH_3, KOH oder NaOH fällen aus den Uranosalzen gallertartige rotbraune Flocken, die beim Aufkochen der Fl., wohl durch Wasserverlust, schwarz und dichter werden. Ist der Nd. durch wiederholtes Kochen von anhängendem NH_3 völlig befreit, so bleibt er an der Luft braun; ist er aber nur mit k. W. gewaschen, so enthält er noch NH_3 und verwandelt sich dann an der Luft in gelbes Uranihydroxyd. — Ll. in verd. Säuren. Peligot. Scheidet aus $AgNO_3$-Lsg. sofort Ag_2O ab, wobei die Fl. durch Uranonitrat grün wird, dann färbt sie sich durch B. von Uranylnitrat gelb, indem Ag_2O zu Metall reduziert wird. Isambert (*Compt. rend.* **80**, 1087; *J. B.* **1875**, 223). Vgl. a, γ) und c).

β) $UO_2{,}2H_2O$. *Bzw.* $U(OH)_4$. — Krist. $U(SO_4)_2$ verwandelt sich in Berührung mit einer Lsg. von KOH oder NaOH, langsam in der Kälte, schnell in der Wärme, in ein schwarzes kristallinisches Prod., während die Fl. farblos bleibt. Nach mehrmaligem Waschen mit sd. W. enthält die Verb. weder H_2SO_4 noch Alkali. — An der Luft mehrere Tage ohne sichtbare Veränderung haltbar. Erhitzen verwandelt vollständig in grünes U_3O_8. L. in verd. Säuren. Aloy (*Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 613).

		Aloy	
	Berechnet	Gefunden	
U	77.9	77.2	78.4
H_2O	11.6	12.0	11.4

c) *Uranosalze.* — Die l. Salze werden durch Auflösen des Uranohydroxyds in Säuren, das wasserfreie UCl_4 wird durch Glühen eines Gemenges von einem der Uranoxyde mit Kohle in trocknem Cl erhalten. Die unl. Salze werden durch Fällen der Lsg. des UCl_4 mit dem Alkalisalze der betreffenden Säure oder mit der freien Säure dargestellt. Uranooxalat scheidet sich aus Uranylnitrat enthaltender Oxalsäure-Lsg. bei der (unter B. von CO, CO_2 und Ameisensäure erfolgenden) Zers. im Sonnenlichte aus. W. Seekamp (*Ann.* **122**, 113; *J. B.* **1862**, 275). [S. a. Uranouranihydroxyd (S. 1069) und Uranihydroxyd (S. 1072)]. Lsgg. von $(UO_2)SO_4$ und UO_2Cl_2 gehen bei der Reduktion durch Zn in die Uranosalze über. Zimmermann (*Ann.* **216**, (1883) 10).

Alle Uranosalze sind grünweiß oder grün. — Gehen in Lsg. beim Stehen an der Luft in Uranylsalze über, beim Vermischen mit k. HNO_3 und in Berührung mit Gold- oder Silbersalzen unter Fällung dieser Metalle. Peligot. [Vgl. a, γ) und b, α).] In saurer Lsg. längere Zeit luftbeständig. Zimmermann. $KMnO_4$-Lsg. wird durch gelöste Uranosalze ebenso schnell wie durch Ferrosalze entfärbt, H. Rose; Ferrisalze werden schon in der Kälte, beim Kochen sofort, zu Ferrosalzen reduziert. Arendt u. Knop (*C.-B.* **1857**, 165). — H_2S fällt nicht. H. Rose. Überschüssiges $Na_2S_2O_3$ fällt aus wss. UCl_4 unter Freiwerden von SO_2 ein graugrünes Gemenge von S und basischem Uranosulfit.

Rammelsberg. Fast neutrale Uranosalz-Lsgg. geben mit $Na_2S_2O_3$ oder $(NH_4)_2S_2O_3$ uranfreie Niederschläge. Remelé (*Pogg.* **125**, (1865) 237).

Die älteren Angaben über die Rkk. der Uranosalze [siehe ds. Handb., 6. Aufl., Heidelberg 1897, II, **2**, 377] sind größtenteils unrichtig, da sie sich fast durchweg auf uranylhaltige Verbb. beziehen. — KOH und NaOH geben einen voluminösen hellgrünen, im Überschuß des Fällungsmittels unl. Nd. von $U(OH)_4$. Dieser verändert sich bei Luftzutritt äußerst schnell, indem er zunächst in braunschwarzes Uranouranihydroxyd übergeht, das sich nach einiger Zeit in gelbes Kalium- bezw. Natriumuranat verwandelt. NH_3 verhält sich ähnlich. Zimmermann. Wird der [durch $UO_2(OH)_2$ dunkelbraune] Nd. mit sehr viel NH_4Cl-Lsg. gekocht, so färbt er sich unter Oxydation gelb. Mit sehr viel NH_4Cl versetzte uranylsalzhaltige Uranosalz-Lsg. scheidet mit NH_3 gelbes Ammoniumuranat ab. H. Rose. — K_2CO_3 und Na_2CO_3 geben (unter Entw. von CO_2, Rammelsberg) einen weißgrünen voluminösen Nd. H. Rose; Zimmermann. Er ist wl. in gesättigter Alkalikarbonat-Lsg., etwas mehr in Alkalibikarbonat, H. Rose, ll. in Ammoniumkarbonat. Peligot. Der gewaschene und getrocknete Nd. ist Uranohydroxyd. Rammelsberg. Der Nd. wird beim Erwärmen durch Oxydation dunkel. Der durch primäre Alkalikarbonate erzeugte weißgrüne Nd. löst sich im Überschuß des Fällungsmittels leicht auf, wird beim Erwärmen aber unter teilweiser Oxydation wieder abgeschieden. $(NH_4)_2CO_3$ ruft einen weißgrünen, in überschüssigem Reagens ll., auch beim Erwärmen nicht mehr auftretenden Nd. hervor. Zimmermann. $CaCO_3$ fällt Uranohydroxyd, Peligot, $BaCO_3$ schon in der Kälte vollständig. H. Rose; Zimmermann. — Oxalsäure gibt in nicht zu sauren Lsgg. einen weißlich- oder graugrünen Nd., KHC_2O_4 einen weit geringeren. Rammelsberg; H. Rose. — Ammoniumsulfid bewirkt einen hellgrünen, sehr schnell sich dunkelbraun färbenden Nd., welcher beim Kochen schwarz wird. — Ein Zusatz von genügend Weinsäure verhindert die Erzeugung eines Nd. durch Alkalihydroxyde, NH_3 und Ammoniumsulfid, H. Rose. Zimmermann, ohne daß die Fl. dunkel gefärbt wird. Zimmermann. Erst nach längerer Zeit entsteht bei Ggw. von KOH oder von sehr viel NH_3 ein dunkelbrauner Nd., der in Ammoniumkarbonat l. ist, und dessen dunkle Lsg. an der Luft gelb wird. Der bei Ggw. von überschüssigem Ammoniumsulfid nach einiger Zeit entstehende schwarzbraune Nd. kann allmählich rotbraun oder rot werden. [Vgl. Uranylsalze.] H. Rose. — $K_4Fe(CN)_6$ erzeugt sofort einen gelbgrünen Nd., der sich allmählich durch Oxydation rotbraun färbt. $K_3Fe(CN)_6$ bewirkt sogleich (nach einiger Zeit. H. Rose) einen rotbraunen Nd. (Da $K_4Fe(CN)_6$ Uranylsalze als rotbraunes Ferrocyanid fällt, so scheint also $K_3Fe(CN)_6$ ebenso wie durch Ferro- auch durch Uranosalze zunächst zu $K_4Fe(CN)_6$ reduziert zu werden, das dann mit den gebildeten Uranylsalzen die charakteristische rotbraune Verb. eingeht.) Zimmermann. — Galläpfeltinktur färbt rotbraun. Berzelius. — Flammenreaktionen wie bei den Uranylsalzen. — Uranosulfat als „Induktor" (Katalysator) bei Oxydations- und Reduktionsvorgängen: Luther u. Rutter (*Z. anorg. Chem.* **54**, 1; *C.-B.* **1907** II, 376).

III. Uranouranioxyde. A. $3UO_2,2UO_3$. *Bzw.* $U_3(O_6U)_2$(?) — Als ein Abkömmling dieser hypothetischen Verb. kann der *Cleveït* [siehe unter Pb und U] aufgefaßt werden. Blomstrand (*J. prakt. Chem.* [2] **29**, (1884) 202).

B. U_2O_5(?). *Schwarzes Uranouranioxyd.* — [In der französischen Literatur vielfach U_4O_5 (für U=120) geschrieben.] Aufzufassen als $UO_2,(UO_2)O$. Rammelsberg (*Ber. Berl. Akad.* **1885**, 100). Das nach (3) unter II, a, α^2) dargestellte UO_2 färbt sich beim Erhitzen auf 150° bis 200° unter Aufnahme von O schwarz und wird erst nach etwa 12-stündigem Erhitzen zu grünem U_3O_8. Der so gebildete schwarze Körper ist daher nur ein Gemenge. Ebelmen. [Vgl. hierzu a. Darst. (3).] Das Dasein von U_2O_5 ist zu bezweifeln. Remelé (*Pogg.* **59**, (1843) 124, 126); Rammelsberg (*Pogg.* **59**, (1843) 5). Ist lediglich ein Gemenge, welches vorwiegend aus U_3O_8 mit mehr oder weniger UO_2 besteht, ohne bestimmte Zus. Aus dem Nachlasse Zimmermanns mitgeteilt von Alibegoff u. Krüss (*Ann.* **232**, (1885)

273; *J. B.* **1886**, 436). Ist nur ein Gemenge von UO_2 mit U_3O_8. [Näheres bei U_3O_8, S. 1068.] A. Colani. — 1. Durch Glühen des grünen U_3O_8. [Vorsichtsmaßregeln wie bei (2).] — 2. Durch Glühen von Uranylnitrat. Damit beim Erkalten nicht wieder O aufgenommen werden kann, stellt man den glühenden Tiegel gut verschlossen auf eine dicke Metallplatte, die ihn rasch abkühlt. Peligot. — 3. Das nach Wöhler [(4) unter II,a,α^1)] dargestellte UO_2 nimmt, wenn es als feines Pulver bei Luftzutritt sehr scharf erhitzt, dann schnell abgekühlt wird, 2.96 % O auf (ber. für U_2O_5: 2.94). Drenckmann (*Z. ges. Naturw.* **17**, 126; *J. B.* **1861**, 255). — 4. Aus Uranylnitrat durch Elektrolyse mit 1 Amp. Oechsner de Coninck u. Camo (*Bull. Acad. Belg.* **1901**, 321; *C.-B.* **1901** II, 175). — 5. Durch Glühen von $(NH_4)_2U_2O_7,6H_2O$ im Graphittiegel. Janda (*Oesterr. Z. Berg.- Hüttenw.* **49**, 325, 340; *J. B.* **1901** II, 266). — 6. Wie U_3O_8 [vgl. dieses] bei schnellem Glühen von $(UO_2)SO_4,3H_2O$. Oechsner de Coninck (*Ann. Chim. Phys.* [7] **28**, 5; *C.-B.* **1903**, 639). — 7. Bei den verschiedenen Verff. zur Darst. von UCl_4 hinterbleibt in der Verbrennungsröhre schwarzes kristallinisches U_2O_5. A. Colani (*Ann. Chim. Phys.* [8] **12**, (1907) 59).

Schwarzes Pulver, oder nach (2) dichte, harte und spröde, glasglänzende schwarze Masse. Drenckmann. Das nach (2) dargestellte U_2O_5 nahm bei schwachem Glühen an der Luft nicht oder nur um 0.04 % an Gewicht zu. Rammelsberg. Dies hat nach Drenckmann seinen Grund in der dichten Beschaffenheit dieses U_2O_5; gepulvert und mäßig an der Luft erhitzt, nimmt es unter grünlicher Färbung stets an Gewicht zu. Drenckmann. Auch an der Luft gelinde geglühtes und dadurch in U_3O_8 übergeführtes U_2O_5 verliert bei heftigem Glühen im Windofen nur 0.09 %. Rammelsberg. Wahrscheinlich wirkte dabei das CO reduzierend. Gmelin. Auch so beobachtete Drenckmann einen Verlust von etwa 1 % (ber. 0.93), und das gebildete schwarze U_2O_5 änderte beim Befeuchten mit HNO_3, starkem Glühen und schnellem Erkalten sein Gewicht nicht. Sehr beständig im Gegensatz zu UO_2. Geht durch Reduktion mit H bei hoher Temp. in UO_2 über. Oechsner de Coninck u. Camo. — Verliert beim Glühen in trocknem H 2.93 % (ber. 2.86) O und wird zu UO_2. Peligot. — Löst sich in Säuren zu einem Gemenge von Urano- und Uranylsalz. Peligot. Essigsäure zieht UO_2 aus und läßt UO_2 als schwarzes Pulver zurück. Die Lsg. in H_2SO_4 liefert beim langsamen Einengen ein deutlich unterscheidbares Uranylsalz. Colani.

Gef. 86.7 % U (ber. für UO_2 88.2, für U_3O_8 84.9). Colani.

C. U_3O_8. *Grünes Uranouranioxyd.* — Ist als $UO_2,2(UO_2)O$ aufzufassen. Rammelsberg (*Ber. Berl. Akad.* **1885**, 100). — a) *Wasserfrei.* — Findet sich unrein als *Uranpechblende oder Uraninit.* — α) *Bildung.* — Aus U, allen seinen Oxyden, Uranoxydammoniak, NH_3-haltigem Uranihydroxyd, Ammoniumuranylkarbonat, Uranylnitrat und den meisten anderen Uransalzen mit flüchtigen oder sich in flüchtige Verbb. zers. Säuren durch einige Zeit dauerndes schwaches Glühen an der Luft. [Näheres in den betreffenden Abschnitten.] — 2. Beim Rotglühen des UO_2 in Wasserdampf. Regnault (*Ann. Chim. Phys.* **62**, (1836) 358).

β) *Darstellung.* — 1. Die HCl-Lsg. von Uranylhydroxyd des Handels wird mit H_2S in der Wärme gesättigt und längere Zeit damit in Berührung gelassen. Das Filtrat von dem Nd., der As_2S_3 und geringe Mengen anderer Metallsulfide enthält, wird mit NH_3 und $(NH_4)_2CO_3$ im Überschuß versetzt; nach kurzem Erwärmen wird noch Ammoniumsulfid zugesetzt. Die von einem Nd. abfiltrierte Lsg. wird mit HCl übersättigt, das gelöste CO_2 durch Kochen der Fl. ausgetrieben, und U durch NH_3 und Ammoniumsulfid als schokoladenbraunes UO_2S gefällt. Durch Erwärmen auf dem Wasserbad wird das meiste Ammoniumsulfid zers., das Gemenge von UO_2 und S abfiltriert und

nach dem Auswaschen mit W. heftig über dem Gebläse geglüht. Das so erhaltene U_3O_8 wird in HNO_3 gelöst, die (filtrierte) Uranylnitrat-Lsg. bis zur Kristallisation abgedampft, $UO_2(NO_3)_2$ in Ae. gelöst, das Filtrat auf dem Wasserbad zur Trockne gedampft, der Rückstand stark geglüht und das entstandene U_3O_8 nochmals wie zuvor behandelt. Zimmermann (*Ann.* **213**, (1882) 288). — 2. Durch Glühen von $UO_2(NO_3)_2$ in einem Porzellangefäß sehr rein. Moissan (*Ann. Chim. Phys.* [7] **9**, 264; *Compt. rend.* **122**, 1088; *J. B.* **1896**, 606; *Bull. soc. chim.* [3] **17**, (1897) 267). — 3. Bei schnellem Glühen von $(UO_2)SO_4,3H_2O$. Oechsner de Coninck (*Bull. Acad. Belg.* **1901**, 222; *C.-B.* **1901** I, 1354). — 4. Durch Reduktion von reinem Uranylacetat in H bis zu UO_2 und darauffolgendes Behandeln mit HNO_3 und Glühen. Donath (*Ber.* **12**, (1879) 742).

5. Aus der Pechblende, die neben sehr wechselnden Mengen U_3O_8 enthalten kann: SiO_2, Fe, Ni, Co, Zn, Cu, Ag, Bi, Pb, Mn, As, Sb, S, Al_2O_3, CaO, MgO, zuweilen auch Se, V, W, Mo. — Die technische Aufarbeitung der Pechblende bezweckt die Darst. von Natriumuranat oder von (natriumhaltigem) Ammoniumuranat. Im Laboratorium werden Ammoniumuranat, UO_2 oder Uranylnitrat dargestellt, die beim Rösten grünes U_3O_8 liefern. Natriumuranat, überhaupt UO_3, das Alkalihydroxyd enthält, muß zuerst von diesem befreit werden. Dies geschieht schwierig durch Auflösen in HCl und Fällen mit NH_3 [nach Arendt u. Knop (*C.-B.* **1857**, 163) ist dazu wenigstens dreimaliges Auflösen und Fällen nötig], leicht durch vorsichtiges Glühen mit NH_4Cl im H-Strome, H. Rose, durch Erhitzen mit derselben Menge NH_4Cl und S, Hermann, oder durch Auflösen in HCl, Abdampfen und Glühen des Rückstandes für sich, Peligot, in Wasserstoff, Arfvedson, Ebelmen, oder mit NH_4Cl und NaCl. Wöhler. Die Schmelze hinterläßt in allen Fällen beim Ausziehen mit W. alkalifreies UO_2, das durch Rösten U_3O_8 liefert. Enthielt das Natriumuranat fremde Metalle, so gehen diese meist in das UO_2 über. Dieses ist daher durch Digerieren mit konz. HCl, die UO_2 nicht angreift, oder nach dem Auflösen in HNO_3 auf unten zu erwähnende Weise zu reinigen. Man scheidet Fe und Al aus der HNO_3-Lsg. durch Fällen mit NH_3, Auflösen des Nd. in Essigsäure, Versetzen mit Ammoniumkarbonat bis zur eben bleibenden Trübung und Kochen aus. Die filtrierte Lsg. enthält nur Uran; durch Ausfällen mit NH_3, Kochen und Glühen des abgeschiedenen Ammoniumuranats an der Luft wird U_3O_8 rein erhalten. Arendt u. Knop. Man scheidet durch wenig Ammoniumsulfid aus der Lösung in Ammoniumkarbonat uranfreies FeS ab. Pisani (*Compt. rend.* **52**, 106; *J. B.* **1861**, 862).

5, α. *Aufarbeitung der Pechblende auf Natriumuranat oder Ammoniumuranat.* — 1. Im großen wird das fein gemahlene Erz tot geröstet, um den größten Teil des S und As zu verflüchtigen, dann nach einigem Abkühlen mit 1.5 % geglühtem Na_2CO_3 und 2 % $NaNO_3$ gut geröstet, um U in UO_3, V, Mo, W und As in Natriumsalze überzuführen. Beim Ausziehen mit h. W. gehen letztere in Lsg., während das Natriumuranat mit den anderen fremden Metallen und Erden ungelöst bleibt. Der Rückstand wird mit h. W. zu einem dünnen Brei angerührt, dann mit etwa 20 % seines Gew. an arsenfreier konz. H_2SO_4 und mit 1 % HNO_3 unter Umrühren versetzt. Es bildet sich eine Lsg., die hauptsächlich Uranylsulfat nebst anderen Sulfaten enthält, und ein Rückstand, der vornehmlich SiO_2, Fe_2O_3 $CaSO_4$ und zuweilen Ag enthält, und welcher von der Lsg. getrennt und gewaschen wird. Die Lsg. wird mit Na_2CO_3-Lsg. versetzt, die zwar anfangs das U mit den fremden Metallen und Erden ausfällt, im Überschuß aber wieder zu Natriumuranylkarbonat auflöst. Man erwärmt die gelbe Lsg., um Bikarbonate (von Ca, Fe) zu zersetzen, läßt absetzen, kocht die klare Fl. und versetzt sie während des Kochens, entweder zur Darst. des lichtgelben Natriumuranats mit sehr verd. H_2SO_4, bis CO_2 völlig entwichen und sämtliches U gefällt ist;

oder zur Darst. des orangegelben Natriumuranats mit NaOH; oder zur Darst. des Ammoniumuranats mit $(NH_4)_2SO_4$, bis CO_2 völlig entfernt ist. In letzterem Falle entweicht auch Ammoniumkarbonat. Natriumuranat wird mit h. W., Ammoniumuranat mit h. W. und wenig eisenfreiem NH_4Cl gewaschen. Vysoky (*Dingl.* **181**, 448; *J. B.* **1866**, 840). Dieses Verf. gründet sich auf Verss. von Patera (*Ber. Wien. Akad.* **1849**, 353; *J. prakt. Chem.* **51**, (1850) 122; *Ber. Wien. Akad.* **11**, (1853) 842; *Dingl.* **141**, (1856) 372; *J. B.* **1849**, 274; **1850**, 313; **1853**, 740; **1856**, 380), Giseke (*Arch. Pharm.* [2] **69**, 150; *J. B.* **1852**, 779), Vysoky (*Dingl.* **155**, 305; *J. B.* **1860**, 698), Anthon (*Dingl.* **156**, 207; *J. B.* **1860**, 698). Vgl. a. Kessler (*J. Pharm.* [3] **31**, 182; *J. B.* **1857**, 199). Über Wiedergewinnung des Na_2CO_3 und des NaOH s. Mann (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **23**, 2; *C.-B.* **1875**, 83). — 2. Man digeriert das fein geriebene Erz mit mäßig verd. H_2SO_4 unter allmählichem Zusatz von etwas HNO_3, bis es in ein weißes Pulver verwandelt und teilweise gelöst ist, raucht die meiste überschüssige H_2SO_4 ab, digeriert mit viel W. und filtriert von dem weißen Rückstande, der aus SiO_2, $PbSO_4$ und basischem Wismutsulfat und -arsenat besteht, ab. Die Lsg. wird bei etwa 60° und zuletzt in der Kälte mit H_2S gesättigt, 24 Stunden hingestellt und nach dem Abdunsten des Gases von den Sulfiden des As, Sb, Cu, Pb und Bi abfiltriert. Nachdem durch rauchende HNO_3 FeO [und UO_2] oxydiert sind, fällt man mit überschüssigem NH_3, wodurch ein braungelber Nd. von $UO_2(OH)_2$ und $Fe(OH)_3$, mit etwas $Ni(OH)_3$, $Co(OH)_3$, CaO und MgO, erhalten wird. Der Nd. wird gewaschen, mit einer h., mit NH_3 versetzten Ammoniumkarbonat-Lsg. übergossen und damit erwärmt, bis er braun geworden ist. Man filtriert die entstandene Uranyl-Lsg. noch heiß ab, worauf sie beim Erkalten und Stehen Kristalle von Ammoniumuranylkarbonat abscheidet. Diese werden einige Mal mit k. W. gewaschen und an der Luft geglüht. Aus der mit dem Waschwasser vermischten Mutterlauge fällt man durch tropfenweise zugesetztes farbloses Ammoniumsulfid das Co, Ni und Zn, und kocht die abfiltrierte Lsg., bis CO_2 und NH_3 fast völlig verflüchtigt sind, und bis U völlig als NH_3-haltiges $UO_2(OH)_2$ abgeschieden ist. Es wird mit W., zuletzt mit NH_4Cl-Lsg. gewaschen, an der Luft geglüht und von noch vorhandenem CaO oder MgO durch Digerieren mit verd. HCl befreit. Wöhler (*Mineralanalyse, Göttingen* **1861**, 156). Durch diese Digestion mit HCl wird auch etwa vorhandenes V teilweise gelöst. Völlige Reinigung von V ist nur durch Auflösen von U_3O_8 in HNO_3 und Umkristallisieren des Uranylnitrats zu erreichen. Bolton (*Am. Chemist* **1876**, 363; *Bull. soc. chim.* [2] **27**, (1877) 295). Über ältere, weniger vollkommene Verff. siehe Arfvedson (*Pogg.* **1**, (1824) 245), Wittstein (*Repert.* **63**, (1833) 231), Lecanu u. Serbat (*J. Pharm.* **11**, (1825) 141, 279; *Schw.* **44**, (1825) 35), Persoz (*Ann. Chim. Phys.* **58**, (1835) 202), Werner (*J. prakt. Chem.* **12**, (1837) 381); auch ds. Handbuch 4. Aufl., **2**, 596.

5, β. *Aufarbeitung der Pechblende auf Uranylnitrat.* — 1. Man behandelt das fein gepulverte und geröstete Erz mit HNO_3, dampft zur Trockne ein, übergießt den Rückstand mit W., filtriert von dem ziegelroten, aus Fe_2O_3, Ferriarsenat, $PbSO_4$ [SiO_2 u. a.] bestehenden Rückstande ab, dampft die grüngelbe Lsg. stark ein, läßt das beim Erkalten und Stehen angeschossene Uranylnitrat abtropfen, wäscht es mit wenig k. W. und trocknet an der Luft. Es wird durch Umkristallisieren aus Ae., dann noch aus h. W. gereinigt. Aus den Mutterlaugen lassen sich nach dem Ausfällen mit H_2S, dem Eindampfen und Wiederauflösen, wobei Fe_2O_3 abgeschieden wird, noch mehr Kristalle erhalten. Peligot. — 2. Man befreit durch Digerieren mit verd. HCl die Pechblende von Beimengungen ($CaCO_3$, MgO, MnO und CuO), wäscht mit sd. W., glüht heftig mit Kohle, wodurch ein Teil des S und As entfernt wird, zieht aus der erkalteten M. durch konz. HCl Blei, Fe und etwas Cu (ohne sämtliches U, das durch C

zu UO_2 reduziert ist) aus, wäscht mit viel W. und röstet, um den übrigen S und einen Teil des As zu entfernen. Hierauf behandelt man die M. mit HNO_3, die Quarzsand und Fe_2O_3 ungelöst läßt, dampft die noch Al_2O_3, U, As, Pb, Fe, Cu und sogar Sb enthaltende Lsg. fast bis zur Trockne ab, löst den Rückstand wieder in sd. W., wobei das meiste Fe und As als Ferriarsenat zurückbleibt, kocht das Filtrat mit SO_2, fällt den Rest des As nebst Cu, Pb [und Sb] durch H_2S, dampft das noch UO_3, etwas Fe_2O_3 und Al_2O_3 enthaltende Filtrat ab, löst in W., wobei Fe_2O_3 zurückbleibt, und reinigt das Uranylnitrat durch mehrmaliges Kristallisieren. Aus den Mutterlaugen schlägt man durch behutsamen Zusatz von NH_3 ein Gemenge von $Fe(OH)_3$ mit $Al(OH)_3$ nieder, dann aus dem Filtrat durch überschüssiges NH_3 das UO_3, welches geglüht, durch k. HCl von CaO, MgO und MnO befreit, gewaschen, in HNO_3 gelöst und als Uranylnitrat zum Kristallisieren gebracht wird. — Um aus dem erhaltenen Nitrat völlig reines U_3O_8 zu erhalten, löst man es in wenig W., fällt mit h. konz. Oxalsäure, wäscht das Uranyloxalat mit sd. W., reduziert es durch Glühen bei Luftabschluß zu UO_2, digeriert letzteres mit konz. HCl, wäscht mit W., löst in HNO_3, bringt zur Kristallisation, fällt die Lsg. der Kristalle wieder mit Oxalsäure, wäscht den Nd. wieder mit h. W. und glüht an der Luft. Ebelmen. — Wertheim (*J. prakt. Chem.* **29**, (1843) 210) löst das Erz in h. verd. HNO_3, fällt das Filtrat mit H_2S, dampft die filtrierte Fl. zur Trockne, zieht mit W. das Uranylnitrat aus, reinigt es durch Umkristallisieren und erhitzt die Kristalle, bis UO_3 reduziert zu werden anfängt. Es wird durch Erwärmen mit Essigsäure in das beim Erkalten schön kristallisierende Uranylacetat verwandelt, welches man an der Luft glüht. Vgl. a. Von Haller (*Jahrb. geol. Reichsanst.* **1853**, 3, 557; *J. B.* **1853**, 740).

5, γ. *Aufarbeitung der Pechblende auf Uranooxyd.* — Man digeriert das fein gepulverte Erz mit konz. HCl unter Zusatz von etwas HNO_3, verdampft zur Trockne und behandelt den Rückstand mit viel h. Wasser. Die Lsg. wird mit konz. NH_4Cl- und NaCl-Lsg. zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit der gleichen Menge NH_4Cl und NaCl bis zum Schmelzen erhitzt und die geschmolzene M. mit h. W. und konz. HCl digeriert. Es hinterbleibt reines UO_2 in schönen Oktaedern. H. Hermann.

6. Aus dem bei Phosphorsäurebestimmungen erhaltenen unreinen Uranylphosphat. — Zur Darst. reiner Uranverbindungen dient: α) Fällen der HCl-Lsg. mit $K_4Fe(CN)_6$ und wenig Leimlösung und Zers. des Uranylferrocyanids mit eben hinreichendem NaOH. Knop (*C.-B.* **1865**, 161; *J. B.* **1865**, 223). — β) Digerieren der HNO_3-Lsg. mit Zinn, Abfiltrieren des Stanniphosphats und der Metazinnsäure und Kristallisation des Uranylnitrats. Heintz (*Ann.* **151**, 216; *J. B.* **1869**, 286). — γ) Versetzen der HCl- oder HNO_3-Lsg. mit $FeCl_3$, dann mit überschüssigem Na_2CO_3 und Abfiltrieren des Ferriphosphats und des $Fe(OH)_3$. Reichardt (*Z. anal. Chem.* **8**, 116; *J. B.* **1869**, 916). — δ) Die breiige M. der Rückstände wird in der Siedhitze mit so viel krist. Na_2CO_3 versetzt, bis der Nd. im wesentlichen gelöst ist. Nach dem Erkalten setzt man, ohne zu filtrieren, NH_3 zu, bis die Fl. danach riecht und dann unter Umrühren eine Mischung gleicher Teile $(NH_4)_2SO_4$ und $MgSO_4$, bis H_3PO_4 völlig gefällt ist. Nach 12 Std. wird die Fl. abgehebert, der Rückstand mit NH_3-haltigem W. gewaschen und filtriert. Die vereinigten alkal. Fll. werden mit HCl oder H_2SO_4 neutralisiert und durch Kochen von CO_2 völlig befreit. Man fällt in der Hitze durch NH_3 Ammoniumuranat, reinigt durch Dekantieren mit h., zuletzt mit ammoniumsalzhaltigem W., löst in überschüssiger HNO_3 und dampft zur Kristallisation ein. Laube (*Z. angew. Chem.* **1889**, 575; *C.-B.* **1889** II, 907). — ε) Zers. der H_2SO_4-Lsg. durch anhaltendes Kochen mit NaOH, Lösen des Natriumuranats in wss. Na_2CO_3 unter Einleiten von CO_2, Eindampfen des Filtrats, Erhitzen des Rückstandes auf 400° und Ausziehen mit Wasser. Jani (*C.-B.* **1871**, 219; *J. B.* **1871**, 331). — ζ) Versetzen der h. HCl-Lsg. mit Na_2CO_3 und Abscheidung der H_3PO_4 aus dem Filtrat mit Magnesiamischung, Reichardt (*Z. anal. Chem.* **13**, (1874) 310; *J. B.* **1873**, 924), oder Lösen der gewaschenen Rückstände in Ammoniumkarbonat und Fällen mit Magnesiamischung. Gawalowski (*Z. anal. Chem.* **15**, (1876) 292). — η) Glühen mit verkohltem Seignettesalz, Werther (*J. prakt. Chem.* **43**, (1848) 321), in einem mit Kreide ausgestrichenen Tiegel, Mohr (*Titrirbuch*, 2. Aufl., 391), und Ausziehen mit W., oder einfach Glühen mit K_2CO_3 und etwas Holzkohlenpulver. Strohmer (*Dingl.* **225**,

561; *C.-B.* **1877**, 744; *Organ Rübenzuck.-Ind. Oesterr.-ungar. Monarchie* **1877**, Juniheft; *Z. anal. Chem.* **17**, (1878) 84). In beiden Fällen bleibt UO_2 zurück. Es wird zur Trennung von Fe in HNO_3 enthaltender HCl gelöst, die Lsg. mit NH_3 gefällt und der Nd. durch eine gesättigte Lsg. von Ammoniumkarbonat in sich lösendes Ammoniumuranylkarbonat und zurück bleibendes $Fe(OH)_3$ zerlegt. Strohmer.

γ) *Physikalische Eigenschaften.* — Grün. Moissan. Dunkelolivengrünes sammtartiges Pulver, Peligot; die Farbe wechselt je nach der Darst. von tief dunkelgrün bis intensiv olivengrün. Remelé (*Pogg.* **124**, (1865) 126). Grünschwarz. Von Der Pfordten (*Ann.* **222**, (1883) 140). Die Farbe ist für die Reinheit nicht entscheidend; selbst reinstes U_3O_8 ist oft völlig schwarz. Strich auf unglasiertem Porzellan aber stets grün. Zimmermann bei Alibegoff u. Krüss (*Ann.* **232**, (1885) 273; *J. B.* **1886**, 436). Durch Glühen des Ammoniumuranats wird es hellolivengrün, Remelé, in schwarzen, sehr harten Stücken erhalten, die ein schmutziggrünes Pulver geben. Arfvedson. — Spez. Gew. 7.193, Karsten; 7.31. Ebelmen. — Spez. Wärme (des nach (4) dargestellten; Mittel aus vier Bestt. im Bunsen'schen Eiskalorimeter) 0.07979. Dieser Mittelwert ist eher etwas zu klein als zu groß. Donath (*Ber.* **12**, (1879) 742). Zu den an diese Zahl geknüpften Ansichten Donaths über die Molekularwärme s. Zimmermann (*Ann.* **216**, (1883) 24). — Dissoziationsspannung [im Original genaue Beschreibung der Apparatur] in cm Hg bei t°:

t°	cm Hg	t°	cm Hg
625	1.5	965	16.9
685	2.1	990	20.8
745	2.9	1020	20.1 [?]
800	6.9	1055	24.8
850	10.8	1090	25.3
880	12.0	1125	28.1
940	15.7	1165	31.5

Genaue Schlüsse auf die Existenz eines U_2O_5 lassen sich nicht ableiten, da die Methode bei diesen Tempp. nicht genau genug ist, zu langsam verläuft, und da ferner die Zus. der fraglichen Oxyde nicht genügend verschieden ist (O für U_3O_8 15.0 %, U_2O_5 14.2, UO_2 11.7) [vgl. S. 1064]. A. Colani (*Ann. Chim. Phys.* [8] **12**, (1907) 59). Wrkg. von Kathodenstrahlen bei Jorisson u. Ringer (*Chem. Weekbl.* **4**, 242, 476; *C.-B.* **1907** I, 1773; II, 1221). — Als gepreßtes Pulver Nichtleiter der Elektrizität. Streintz (*Ann. Phys.* [4] **9**, 854; *C.-B.* **1902** II, 1493).

Die *Pechblende* findet sich selten krist., dann in Oktaedern des tesseralen Systems oder in kristallinisch körnigen Aggregaten (6.71 spez. Gew.), meist in amorphen, stengeligen und krummschaligen Massen. Spez. Gew. 6.4 bis 8. Härte 5.5. Grau, grünlich, bräunlich oder schwarz, halbmetallisch- bis pechglänzend. Fast unschmelzbar. HCl greift kaum an. L. in HNO_3 gelb. Dana (*Syst.*, 5. Aufl., 154). Schmp. 1188°. M. R. Cusack (*Proc. Ir. Acad.* **18**, (1898) 309; *Bull. soc. franç. minér.* **21**, (1898) 284).

δ) *Chemisches Verhalten.* — In hoher Temp. beständig, daher zur Best. des U vorzugsweise benutzt. Rammelsberg. Wird bei heftigem Glühen unter Verlust von 0.7 % bis 1 % O (ber. 0.94) zu schwarzem U_2O_5. Peligot. — Nur beständig, wenn es im O-Strome erhitzt war und in ihm auch erkaltete. Beim Glühen an der Luft und schnellem Erkalten verliert es eine kleine wechselnde Menge O, die sehr zunimmt beim Erkalten in einem indifferenten Gase. Zimmermann bei Alibegoff u. Krüss. [Vgl. a. Darst. (α^1,2) von UO_2, S. 1059.] — Bei längerem Schmelzen von U_3O_8 mit Boraxglas im Pt-Tiegel werden oktaedrische Kristallisationen erhalten, die um so weniger UO_3 und um so mehr, wesentlich, UO_2 aufweisen, je länger das Schmelzen fortgesetzt wurde. Hillebrand (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **113**, (1893) 41; *Z. Kryst.* **25**, (1896) 283; *J. B.* **1895**, 860). — Wird in der Glühhitze oder darunter durch K, Na, Gay-Lussac u. Thénard, Kohle, Bucholz, Wasserstoff, Arfvedson, Schwefel, Ebel-

MEN, durch CS_2-Dampf (von CO_2 zugeführt), HERMANN, zu UO_2 reduziert. Im letzteren Falle verliert es 3.69 % O (ber. 3.77). HERMANN. K und Na wirken unter schwacher Feuererscheinung, GAY-LUSSAC u. THÉNARD, H schnell und unter Erglühen. ARFVEDSON. Wird beim Erhitzen in reinem CS_2-Dampf zu $UO_2,2US_2$. HERMANN. — Liefert mit TlFl, wie mit den Fluoriden des K und Na, gelbe kristallinische Blättchen; bei TlFl ist die Rk. infolge seiner Flüchtigkeit schwierig. DITTE (*Compt. rend.* **91**, (1880) 167). — Beim Erhitzen mit $KClO_3$ beginnt bei 390° O und reichlich Cl zu entweichen unter B. von Kaliumuranat. FOWLER u. GRANT (*J. Chem. Soc.* **57**, 275; *J. B.* **1890**, 446; *C.-B.* **1890** I, 665, 929). — Geglühtes U_3O_8 löst sich sehr langsam und spärlich in verd. HCl und H_2SO_4, leichter in konz., vollständig in (mit sehr wenig W. verd., H. ROSE) sd. H_2SO_4. ARFVEDSON. Durch Digerieren mit HCl wird hauptsächlich UO_3 ausgezogen. H. ROSE. HNO_3 löst leicht zu Uranylnitrat. ISAMBERT. Existiert in saurer Lsg. als solches nicht. VON DER PFORDTEN (*Ann.* **222**, (1883) 140). Fein gepulvertes Uranpecherz ist l. bei Ggw. von KNO_3 in einer Lsg. von Citronensäure. BOLTON (*Chem. N.* **37**, 168; *J. B.* **1878**, 1198). — Scheidet, wenn auch nur sehr langsam, Ag aus $AgNO_3$-Lsg. aus. ISAMBERT.

			PELIGOT.	EBELMEN.	ARFVEDSON.	BERZELIUS.	MARCHAND.
$3UO_2$	816	96.23					
2O	32	3.77	3.82	3.76	3.54	3.56	3.55
U_3O_8	848	100.00					

Analysen der Uranpechblende von KLAPROTH (*Beitr.* **2**, 197); RAMMELSBERG (*Pogg.* **59**, (1843) 35); THEYER bei RAMMELSBERG (*Handb. Mineralchem.*, 2. Aufl., **2**, 176); EBELMEN (*Ann. Chim. Phys.* [3] **8**, (1843) 498); HERMANN (*J. prakt. Chem.* **76**, (1859) 326); PFAFF (*Schw.* **35**, (1822) 326); VON HAUER (*Jahrb. geol. Reichsanst.* **1853**, 197); WHITNEY (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **7**, (1849) 434); GENTH (*das.* **23**, (1857) 421); SCHEERER (*Pogg.* **72**, (1847) 561); BLOMSTRAND (*Geol. Fören.* **7**, 94; *J. prakt. Chem.* [2] **29**, (1884) 190); HILLEBRAND (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [5] **40**, (1890) 384; **42**, (1891) 390); s. a. DANA (*Syst.*, 5. Aufl., 155).

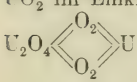
b) *Wasserhaltig.* — 1. Wird nach ARFVEDSON und BERZELIUS aus der Lsg. des U_3O_8 in Säuren [vgl. oben] als dunkelgraugrüner, BERZELIUS, bisweilen auch purpurbrauner Nd. gefällt, der bei mehrstündigem Erhitzen mit der Fl. zu einem schweren Pulver zusammenfällt. Läßt beim Erhitzen U_3O_8 zurück. Geht feucht an der Luft, falls noch Alkali anhängt, in gelbes Alkaliuranat über. Sll. in Säuren, außer wenn es durch Kochen dichter geworden ist. ARFVEDSON. Die Lsg. verhält sich wie ein Gemisch von Urano- und Uranylsalz. Aus der H_2SO_4- oder aus der mit H_2SO_4 versetzten HCl-Lsg. fällt A. Uranosulfat, während Uranylsulfat mit rein gelber Farbe gelöst bleibt. Auch U_3O_8,xH_2O selbst wird durch Ammoniumkarbonat-Lsg. in sich lösendes Ammoniumuranylkarbonat und in zurück bleibendes $U(OH)_4$ zerlegt. BERZELIUS. — 2. Fällt man wss. UCl_4 durch NH_3, so zieht das gefällte $U(OH)_4$ beim Auswaschen O an und wird zu einem grünschwarzen Prod., das nach dem Trocknen in der Luftleere neben H_2SO_4 10.94 % H_2O enthält, der Formel $U_3O_8,6H_2O$ entsprechend (ber. 11.3). RAMMELSBERG. — 3. Die Lsg. des Uranyloxalats setzt im Sonnenlichte violettbraune Flocken ab. Sammelt man diese, um sie vor Beimengung von $UO_2(OH)_2$ zu schützen, vor völliger Zers. des Oxalats und wäscht mit sd. W., so trocknen sie in warmer Luftleere zur festen schwarzen M. ein, welche beim Glühen in N ihr W. verliert, ohne das Aussehen zu verändern. Der Rückstand läßt sich zum grünen Pulver zerreiben, das beim Glühen an der Luft sein Gewicht nicht ändert. EBELMEN. [Vgl. a. B. der Uranosalze (S. 1062) und Uranylhydroxyd (S. 1072).] — 4. Durch Einw. des Sonnenlichts auf eine Lsg. von Uranylacetat in W., die mit Ae. versetzt ist, oder in 90 %ig. A. nach wenigen Minuten. Enthält nach

mehrmaligem Waschen mit sd. W. keine Essigsäure mehr. Amorph, flockig. L. in Säuren zu einer Mischung von Urano- und Uranylsalz. Die Methode der Fällung zur Überführung in eine bestimmte kristallinische Form blieb erfolglos, ebenso das Erhitzen im geschlossenen Rohr. Weniger oxydabel als das nach (3) dargestellte. Aloy (*Bull. soc. chim.* [3] **23**, (1900) 368). — 5. Wie nach (4), aber ohne Zusatz von A. oder Ae., unter Gasentwicklung violettbraune Flocken. U. Mk. undeutlich kristallinisch. Zehenter (*Monatsh.* **21**, (1900) 235).

D. U_7O_{20}. *Bzw.* UO_2,$6UO_3$. (?) — Noch nicht frei von H_2O (wegen der leichten Zersetzlichkeit), sowie kleinen Mengen NH_3 und S erhalten. — Man läßt Uranylsulfid etwa 2 Monate unter Ammoniumsulfid bei Luftabschluß stehen, wobei die ursprüngliche chokoladenbraune Farbe nach und nach in eine schmutzigbraune, schwarzbraune und schließlich rein schwarze übergeht, filtriert, wäscht mit ausgekochtem W., trocknet bei 100°, zerreibt, entfernt S mit CS_2 und trocknet nochmals bei 100° bis zur Gewichtskonstanz. — U. Mk. völlig amorph und von schmutzig schwarzer Farbe. Gibt beim Erhitzen im Röhrchen NH_3 und W. ab, nimmt bei etwa 270° eine gelbrote, bei noch höherer Temp. eine schwarzgrüne Farbe an. L. in Mineralsäuren beim Erwärmen unter Entw. von wenig H_2S zu einer gelbgrünen Fl., aus der NH_3 einen voluminösen, bei auffallendem Licht schmutzig grauen, bei durchfallendem bräunlichen Nd. abscheidet (uranioxydhaltige Uranooxyd-Lsg.). Durch Essigsäure wird ein kleiner Teil gelöst, die Hauptmenge bleibt als schwarzes Pulver zurück und löst sich erst nach längerer Zeit auf. Ammoniumsulfid greift auch in der Wärme nicht an, d. h. man kann keine Farbenänderung bemerken. $(NH_4)_2CO_3$ löst beim Erwärmen einen Teil auf. Alkalien verändern anscheinend nicht. $KMnO_4$ wird durch die Lsg. in H_2SO_4 entfärbt. Zimmermann (*Ann.* **204**, (1880) 204).

		Zimmermann Gefunden	
U gesamt	84.16	83.97	84.05
U als UO_2		10.5	15.44
O	14.44	14.95	15.57
NH_4	0.99	0.77	0.35
S	0.39	0.30	0.14

Die Ergebnisse der Analysen sind auf das wasserfreie Prod. umgerechnet. Unter Vernachlässigung der kleinen Mengen S (wahrscheinlich als noch unverändertes UO_2S) und NH_3 läßt sich als vermutliche Formel U_7O_{20} aufstellen. Damit steht auch die gef. Menge UO_2 im Einklang. Da UO_2 nach den Rkk. mit UO_3 zu U_3O_8 verbunden ist, so ergibt sich:



Zimmermann.

IV. Urantrioxyd. Uransäure. UO_3. **Uranyloxyd.** $(UO_2)O$. — [In der französischen Literatur auch als *Uransesquioxyd*, U_2O_3 bezeichnet]. — Ist als $(UO_2)O$ aufzufassen. Peligot. Diese Annahme wird, außer durch die Existenz von $UO_2(NO_3)_2$ und $UO_2(SO_4)$, dadurch gestützt, daß weder UCl_6 noch UFl_6 [UFl_6 wurde erst später dargestellt]. wohl aber UO_2Cl_2 und UO_2Fl_2 darstellbar sind, die mit anderen Chloriden und Fluoriden Salze liefern. Rammelsberg (*Ber. Berl. Akad.* **1885**, 100).

a) *Wasserfrei.* — 1. Man erhitzt das nach (1) unter b, γ) dargestellte Uranylhydroxyd vorsichtig höchstens bis auf 300°. So dargestellt verliert es beim Rösten 1.89% bis 2.04% (ber. für U_3O_8 1.85). Ebelmen (*Ann. Chim. Phys.* [3] **5**, (1842) 199). — 2. Man erhitzt Ammoniumuranylkarbonat sehr allmählich auf 300° und erhält es längere Zeit bei dieser Temp. Ebelmen. Ganz rein aus dem nach (1) dargestellten Prod. durch Auflösen in $(NH_4)_2CO_3$, Eindampfen, Trocknen und tagelanges Erhitzen des Ammoniumuranylkarbonats im Luftstrome auf 300°, bis Lackmus nicht mehr gebläut wird. Brunk (*Z. anorg. Chem.* **10**, (1895) 246). — 3. Man trocknet Uranylnitrat vorsichtig über freiem Feuer, pulvert den Rückstand und erhitzt ihn im Ölbade auf 250°, bis keine sauren Dämpfe mehr entweichen. Jacquelain bei Peligot (*Ann. Chim. Phys.* [3] **12**, (1844)

549; *Pharm. C.-B.* **1845**, 193); Oechsner de Coninck (*Bull. Acad. Belg.* **1904**, 363; *C.-B.* **1904** I, 1640). — 4. Man erhitzt Ammoniumuranat (den gelben Nd., der durch NH_3 in $(UO_2)(NO_3)_2$-Lsg. entsteht) nach dem Trocknen und feinen Zerreiben im Erlenmeyer-Kolben im Ölbad auf 250°, etwa 50 g 30 Stunden lang. Im Sandbade ist die Temp. nicht gleichmäßig genug, sodaß am Boden des Gefäßes die Verb. leicht höher oxydiert wird. Lienau (*Beiträge zur Kenntn. der Uranylsalze, Dissert., Berlin* (*Leipzig*) **1898**, 44).

Ziegelrot. Ebelmen. Orangefarbig, nach (3) rot. Die orangefarbige Modifikation wandelt sich schneller um. Hiernach wäre die rote Modifikation eine polymere Form der orangefarbigen. Kryoskopische Verss. zur Ermittelung des Mol.-Gew. erfolglos. Oechsner de Coninck. Nach (4) orangegelb. Lienau. — Scheint sich im Porzellanofenfeuer etwas zu verflüchtigen. Elsner (*Chem.-techn. Mitth.* **1857/58**, 36; *J. prakt. Chem.* **99**, 257; *J. B.* **1866**, 35). Zers. sich beim Glühen für sich in O und U_3O_8. Ebelmen; Oechsner de Coninck. Liefert beim Erhitzen in O nachweisbare Mengen Ozon, dessen B. durch zu hohe Temp. und geringe Verunreinigungen (NH_3 bei Darst. (2)) beeinträchtigt wird, beim Erhitzen in CO_2 bis zur Zers. moosgrünes U_3O_8. Brunk. Beim Glühen in H oder in einem Gemenge von CO_2 und CS_2-Dampf bleibt UO_2 zurück. Hermann. Gibt bei der Reduktion mit Wasserstoff UO_2. P. Sabatier u. J. B. Senderens (*Bull. soc. chim.* [3] **13**, 870; *Compt. rend.* **120**, 618; *J. B.* **1895**, 560). Einw. auf ein Pt-Blech, das als Kathode eines Entladungsrohres dient: Wehnelt (*Ann. Phys.* [4] **14**, 425; *C.-B.* **1904** II, 580). Wird in trocknem HCl heller gelb, nach dem Verweilen in verflüssigtem löst es sich in Wasser. Gore (*Phil. Mag.* [4] **29**, 541). In saurer Lsg. gelb. Von der Pfordten. — Bei den höchsten Tempp. der gewöhnlichen Öfen durch Kohle nicht reduzierbar; sofort bei 3000° im elektrischen Ofen zu U. In 10 Minuten 120 g leicht erhältlich. Moissan (*Compt. rend.* **115**, 1031; *J. B.* **1892**, 2646). Beschreibung von etwa 40 geeigneten elektrischen Öfen: Moissan (*Monit. scient.* [4] **9**, 623; *J. B.* **1895**, 648). — CCl_4 oder ein Gemenge von CO und Cl verwandelt bei hoher Temp. in ein Gemisch von UO_2Cl_2 und UCl_6. [Vgl. bei Mo und W (Nachtrag zu S. 723/724 und Nachtrag zu S. 902).] Quantin (*Compt. rend.* **106**, (1888) 1074). — $SiCl_4$ gibt bei achtstündiger Einw. bei 370° bis 380° UCl_4, Cl, UO_2Cl_2 und SiO_2. Rauter (*Ann.* **270**, 254; *J. B.* **1892**, 647). — Unl. in sd. wss. Kaliumtartrat. Kahlenberg u. Hillyer (*Am. Chem. J.* **16**, 94; *J. B.* **1894**, 667). — H_2S reduziert Uransäure in alkal., neutraler und selbst schwach saurer Lsg. Kohlschütter (*Ann.* **314**, 311; *C.-B.* **1901** I, 499). [Über die Einw. bei Ggw. von Uranylsalz siehe unter U, K und S.]

			Ebelmen (1).	
U_3O_8	848	98.15	98.11	97.96
O	16	1.85		
UO_3	864	100.00		

Enthält nach (1) dargestellt stets Spuren von HNO_3, nach (2) von NH_3. Brunk.

b) *Wasserhaltig.* α) *Verschiedenes.* — In der Natur unrein als *Gummit*, *Eliasit* und *Pittinit*. — Die Hydrate des UO_2 oder U_3O_8 gehen in feuchtem Zustande an der Luft nur dann in die des UO_3 über, wenn Alkali zugegen ist, mit welchem sich UO_3 vereinigt. Peligot.

β) $H_2U_2O_7$. *Pyrouransäure. Diuransäure.* — Die Neutralisationswärme durch 2NaOH auf 1 Mol. beträgt + 17859 cal. Pissarjewsky (*Z. anorg. Chem.* **24**, (1900) 108). [Vgl. die Salze.]

γ) UO_3,H_2O. *Bzw.* $(UO_2)(OH)_2$. *Uranylhydroxyd.* — 1. Das nach (1) unter δ) erhaltene Hydroxyd verliert in der Luftleere oder bei 100° 5.73% H_2O (ber. 5.56) und wird dabei etwas orangegelb, Ebelmen; das nach (4) unter δ) dargestellte bei 160° 5.46% H_2O. Drenckmann. — 2. Man ver-

dampft die Lsg. des Uranylnitrats in abs. A. unter Siedhitze, wobei sich bei einer gewissen Konz. unter Aufbrausen Dämpfe von Salpetersäureester, N_2O_3, Aldehyd und Ameisensäure entwickeln, und zieht aus der orangegelben schwammigen M. durch sd. W. das noch vorhandene Uranylnitrat aus. Malaguti (*Ann. Chim. Phys.* [3] **9**, (1843) 463); Aloy (*Bull. soc. chim.* [3] **23**, (1900) 368). — 3. Man erhitzt Uranylnitrat auf dem Sandbade, solange noch Entw. von N_2O_5 bemerkt wird, und kocht den Rückstand wiederholt mit W. aus, das ein swl. amorphes Salz auszieht. Berzelius (*Berz. J. B.* **24**, (1845) 118); Bucholz; Aloy. — 4. Die nach Darst. (5) unter III, C, b) [S. 1070] erhaltenen violetten Flocken von wasserhaltigem U_3O_8 werden nach dem Filtrieren und Auswaschen bald gelb unter B. von γ). Zehenter (*Monatsh.* **21**, (1900) 235). — 5. Bei der Elektrolyse von Uranylnitrat mit Strömen von weniger als 1 Amp. Daneben entsteht δ). Oechsner de Coninck u. Camo (*Bull. Acad. Belg.* **1901**, 321; *C.-B.* **1901** II, 175).

Nach (2) zitronengelb. Malaguti. Nach (6) orange. Oechsner de Coninck u. Camo. $D.^{15}$ 5.926. Verliert bei 400° $^1/_3$ seines H_2O, bei höherer Temp. sämtliches, doch zugleich auch O, und hinterläßt ein braunes Gemenge von U_2O_5 und U_3O_8. Auch in einem gut regulierten Metallbade gelingt es nicht, ohne Verlust an O zu entwässern. Malaguti. (1) verliert bei 300° H_2O völlig, O nicht. Ebelmen. (3) enthält keine Spur von N_2O_3 oder N_2O_5. Berzelius.

Neutralisationswärmen bei 19° nach Aloy (*Compt. rend.* **122**, (1896) 1542; *J. B.* **1897**, 898): UO_3,H_2O + HCl (2 Mol. in 4 l) + 8.4 Kal., + HBr (2 Mol. in 4 l) + 8.8, + HNO_3 (2 Mol. in 4 l) + 8.4, + H_2SO_4 (1 Mol. in 4 l) + 9.5, + CH_3CO_2H (2 Mol. in 4 l) + 7.5.

		Bei 100°				Lufttrocken				
		Ebelmen	Malaguti			Aloy			Zehenter	
		nach	(1) Mittel	(2)	Bucholz	(2)	(3)		Berechnet	Gefunden
UO_3	288	94.12	93.69		92			U	78.39	78.30
H_2O	18	5.88	6.25	6.11		6.02	5.95	H_2O	5.90	6.49
UO_3,H_2O	306	100.00	99.91							

δ) $UO_3,2H_2O$. *Bzw.* $(UO_2)(OH)_2,H_2O$. *Bzw.* H_2UO_4,H_2O. — 1. Man setzt Uranyloxalat-Lsg. dem Sonnenlichte aus, bis der zuerst entstandene violettbraune Nd. von U_3O_8,H_2O gelb geworden und die Oxalsäure völlig zu CO und CO_2 zersetzt ist, und trocknet den Nd. an der Luft. Die Fl. enthält nur CO_2 gelöst. Ebelmen. — 2. Der durch Erhitzen von Ammoniumuranylkarbonat-Lsg. entstehende Nd. ist hauptsächlich δ), nur enthält er etwa 2% NH_3. Ebelmen. Bei $^3/_4$-jährigem Stehen unter (begrenztem) Luftzutritt verliert er NH_3 völlig und sehr wenig Wasser. Drenckmann (*Z. ges. Naturw.* **17**, 131; *J. B.* **1861**, 256). — 3. Man erhitzt 2%ige Uranylacetat-Lsg. 100 Stunden lang im geschlossenen luftleeren Rohr auf 175°. Die Kristalle werden von SiO_2 aus dem Rohr durch Zerreiben befreit. J. Riban (*Compt. rend.* **93**, (1881) 1141; *Bull. soc. chim.* [2] **38**, (1882) 157). — 4. Man mengt U_3O_8 innig mit $KClO_3$, erhitzt bis zum Schmelzen und kocht wiederholt mit W. aus. Das ungelöst bleibende gelbe Pulver ist kaliumfrei. Drenckmann. — 5. In Lsg. durch Behandeln einer 5%ig. wss. Lsg. von $UO_3,HCl,2H_2O$ mit weniger als der zur quantitativen Fällung des gesamten Cl nötigen Menge Ag_2O. Mylius u. Dietz (*Ber.* **34**, 2774; *C.-B.* **1901** II, 970). — 6. Feuchtes Hydrat von U_3O_8 verwandelt sich durch Oxydation an der Luft sehr leicht in δ). Aloy. — 7. Durch Erhitzen von U_3O_8 im offenen Gefäß mit Wasser. Aloy. [Aloy schreibt, daß er UO_3,H_2O erhalten habe. Die zu Schluß folgende Analyse weist aber auf δ) stimmende Zahlen auf. A.] [Vgl. a. Darst. (5) von γ)].

Zitronengelbes Pulver. Ebelmen. Nach (4) ein wenig gelber als nach (2). Aloy. Grüngelb. Oechsner de Coninck u. Camo. Nach (3) sechsseitige hexagonale Prismen, zuweilen durch starke Verkürzung Tafeln, auch zu Kugeln gruppiert. Riban. Rötet feuchtes Lackmuspapier. H. Rose. Luftbeständig. Zieht aus der Luft kein CO_2 an. (1) verliert in der Luftleere oder bei 100°, (4) bei 160° 1 Mol. H_2O [vgl. γ)]. (1) hinterläßt bei 300° UO_3. Beim Glühen an der Luft hinterbleibt U_3O_8. Ebelmen; Drenckmann. Gibt beim Erhitzen mit $KClO_3$ unter Cl-Entw. $K_2U_2O_7$. Hodgkinson u. Lowndes (*Chem. N.* **58**, (1888) 309; **59**, (1889) 63). Nach (5) gelbe Lsg. von adstringierendem Geschmack, die Eiweiß fällt, Lackmus rötet, beim Erwärmen, sowie bei mehrtägigem Stehen gelbes $UO_3,2H_2O$ abscheidet und als eine übersättigte Lsg. von Uransäure zu betrachten ist. Von kolloider Uransäure darf man in diesem Falle nicht sprechen, da beim Vers., die gesamte HCl durch Ag_2O zu entfernen, sofort Abscheidung von Uranat eintritt. Mylius u. Dietz. Nach (6) vollkommen identisch mit dem von Ebelmen erhaltenen. Amorph. Nach (7) rhombische rektanguläre Tafeln (mit Abstumpfungen an den vier Ecken; durch Unterdrückung der kleinen Seite erhalten einige die Form von Pseudohexagonen) oder rhombische rektanguläre hauptsächlich nach einer Richtung verlängerte Prismen. Auch Übergänge zwischen beiden Formen. Aloy.

	Ebelmen	Drenckmann Mittel		Riban	Aloy	
	nach (1) Mittel	(2)	(3)	Berechnet	Gefunden	
UO_3	88.89 88.19	89.26	88.22	88.9	89.2	88.6 88.5
H_2O	11.11 11.65	10.76	11.45	11.1	10.8	11.4 11.5
$UO_3,2H_2O$	100.00 99.84	100.02	99.67	100.0	100.0	100.0 100.0

Analyse des *Gummits* bei Kersten (*Schw.* **66**, (1832) 18), des *Eliasits* bei Ragsky (*Pogg. Ergänz.* **4**, (1854) 348), des *Pittinits* bei Hermann (*J. prakt. Chem.* **76**, (1859) 326). Auch Dana (*Syst.*, 5. Aufl., 175 u. 179). — Aloy schreibt fälschlich UO_2 statt UO_3.

ε) *Kolloides elektrolythaltiges Uranylhydroxyd.* — Man setzt die Mischung einer Uranylacetat-Lsg. mit Ae. dem Licht aus [vgl. a. Uranouranihydroxyd (S. 1069)], wäscht den ausfallenden veilchenblauen Nd., bis er gelblich ist, und fügt seine Suspension zu h. verd. Uranylnitrat-Lsg., solange sich der Nd. leicht löst. Die orangegelbe Lsg. ist sehr stabil. Fügt man die Suspension im Überschuß zu, so koaguliert die Lsg., und der Nd. löst sich nicht mehr, weder durch Zusatz des Elektrolyten noch durch Wärme. Szilard (*J. Chim. Phys.* **5**, (1907) 488; *C.-B.* **1908** I, 608).

c) *Verbindungen des Urantrioxyds.* α) *Mit Säuren. Uranylsalze.* — Uranylhydroxyd löst sich leicht in Säuren. Es zersetzt NH_4Cl-Lsg. nur in dem Maße, wie die Lsg. durch langes Kochen etwas sauer wird. H. Rose. — In den Verbb. tritt die Gruppe UO_2, *Uranyl*, als metallähnliches zweiwertiges Radikal auf, sodaß die Verbb. die Zus. von basischen Salzen, aber das Verhalten von normalen Salzen zeigen. Peligot. Die Annahme des ionisierenden Restes UO_2 wurde von Berzelius heftig bekämpft. Hittorf erhielt bei der Elektrolyse des Uranylchlorids H und Cl neben Uranylhydroxyd. Man muß die Salze als solche einer kondensierten Säure auffassen. Darauf weisen die chemischen Eigenschaften hin, die keinen stichhaltigen Grund für die Existenz des Ion Uranyl liefern. Die Lsgg. der Salze reagieren stark sauer und entwickeln mit Karbonaten lebhaft CO_2, sie geben mit Alkalien, auch bei einem Überschuß von Salz, Ndd. von Uranaten und lassen beim Kochen, häufig schon beim Verdünnen, auch ohne Mitwirkung des Lichtes Uransäure fallen. Schon daraus geht hervor, daß die Uranylsalze durch W. in Uransäure und Säure gespalten werden. Die Ergebnisse der Leitfähigkeitsbestimmungen von K. Dittrich (*Z. physik. Chem.* **29**, (1899) 449) stimmen damit vollkommen überein. Die Eigenschaft, mit W. in die Bestandteile zu zerfallen, ist charakteristisch für Säurederivate

mit negativen Resten. Man hat es also in den Uranylsalzen mit den allerdings beständigen Vereinigungsprodukten zweier Säuren zu tun. [Vgl. unter U und S]. KOHLSCHÜTTER (*Ann.* **311**, (1900) 1).

Normale Salze des sechswertigen U sind überhaupt nicht bekannt, selbst nicht von sauerstofffreien Säuren. So erhält man beim Glühen der Uranoxyde mit C in trocknem Chlor UCl_4 und UCl_5 oder bei Luftzutritt UO_2Cl_2, nicht aber UCl_6, dessen Darst. überhaupt bis jetzt nicht gelungen ist. Durch Auflösen von UO_3 in HCl wird wss. UO_2Cl_2 erhalten, das zahlreiche kristallisierbare Doppelsalze mit Chloriden bildet, und damit eine Analogie zwischen U und Cr herstellt. Vgl. z. B. $KCrO_3Cl$ und $K_2(UO_2)Cl_4$. Auch den Fluoroxyverbb. des Mo, W, Ta und Nb entsprechen die Verbb. des Uranyls mit Säuren. Von den Uranylsalzen sind jene, welche die H_2SO_4 und H_2SO_3 bildet, neben denen der HNO_3 die am genausten studierten. Über die Uranylsulfate haben besonders PELIGOT (*Ann.* **43**, (1842) 277; **56**, (1845) 230) und EBELMEN (*Ann.* **43**, (1842) 305), ferner SCHULTZ-SELLACK (*Ber.* **4**, (1871) 12) gearbeitet; über Uranylsulfite GIRARD (*Ann.* **81**, (1852) 366). BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* [3] **7**, (1843) 76), SCHELLER (*Ann.* **144**, (1867) 238) und SENDTNER (*Ann.* **195**, (1879) 325). – Die Uranylsalze sind gelb gefärbt. Die meisten phosphoreszieren. Spektroskopische Unters. des dabei ausgesandten Lichtes: BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* [4] **27**, 539; *J. B.* **1872**, 152). Alle untersuchten zeigen Fluoreszenz. S. besonders MORTON u. BOLTON (*Am. Chemist* **3**, (1872) 361, 401; *J. B.* **1873**, 158), MORTON (*Am. Chemist.* **4**, 125; *J. B.* **1873**, 160). — Die meisten sind l. in W.; die Lsg. schmeckt sehr herb ohne metallischen Beigeschmack. Die in W. unl. lösen sich fast sämtlich in HCl. Sowohl die festen als die gelösten Salze zeigen eigentümliche Absorptionsspektra, STOKES (*Instit.* **20**, 392; *J. B.* **1852**, 125), MORTON u. BOLTON, ZIMMERMANN (*Ann.* **213**, (1882) 300), VOGEL (*Ber.* **8**, (1875) 1533), und zwar sind die der festen Einzel- und Doppelsalze sehr verschieden, während die gelösten Salze ein und dasselbe Spektrum liefern. MORTON u. BOLTON. Einw. alkal. Uranylsalz-Lsgg. auf das Drehungsvermögen der Zucker und anderer optisch aktiver Hydroxyl-Verbb.: WALDEN (*Ber.* **30**, 2889; *J. B.* **1897**, 223); GROSSMAN (*Z. Ver. Zuckerind.* **1905**, 1058; *C.-B.* **1905** II, 1624). — Leitfähigkeit einiger Uranylsalze: DITTRICH (*Z. physik. Chem.* **29**, 449; *C.-B.* **1899** II, 470).

Die meisten Uranylsalze röten Lackmus. Uranylsulfat und -nitrat bräunen auch bei überschüssiger Säure Curcuma. BUCHOLZ. — Verlieren in der Glühhitze ihre Säure, sofern diese flüchtig ist, und lassen dabei, falls die Luft Zutritt hat, meist U_3O_8 zurück. — Werden in schwefelsaurer Lsg. durch Zn nur zu Uranosalzen reduziert (welche sich aufs schärfste durch $KMnO_4$-Lsg. bestimmen lassen). [Verhalten gegen Zn und HCl s. bei UCl_3.] ZIMMERMANN. Zn, Cd, Sn, Pb, Fe, Co oder Cu (dieses unter B. von CuCl) reduzieren bei Ggw. überschüssiger HCl zu Uranosalzen. Bei längerer Einw. des Zn entsteht eine grüne oder braune schleimige M., welche eine Verb. von ZnO mit UO_2 zu sein scheint. Aus normalen Uranylchloriden oder -nitraten scheidet Zn nur etwas Uranihydroxyd ab, welches das Zn umhüllt und die weitere Wrkg. hindert. FISCHER (*Pogg.* **9**, (1827) 265; **16**, (1829) 126). Die das Zn einhüllende gelbe Kruste ist Zinkuranat. WERTHEIM (*J. prakt. Chem.* **29**, (1843) 227). Cu reduziert besonders schnell beim Erhitzen mit wenig H_2PtCl_6. KNOP u. ARENDT (*C.-B.* **1857**, 164). Mg scheidet aus normalen Uranylsalzlösungen Uranihydroxyd aus, PHIPSON (*Proc. Roy. Soc.* **13**, 217; *J. B.* **1864**, 193), und zwar sowohl aus dem Oxalat, COMMAILLE (*Bull. soc. chim.* [2] **6**, 257; *J. B.* **1866**, 171), wie aus dem Nitrat, KERN (*Chem. N.* **33**, 236; *C.-B.* **1876**, 579), unter Entw. von H. Weder Mg noch Al reduzieren Uranylsalzlösung zu U; aus Kaliumuranylsulfat scheiden sie Uranohydroxyd ab, das sich bald oxydiert. MAACK (*Verh. d. Magnes. u. Alumin. zu Salz-Lsgg., Göttingen* **1862**, 32). P reduziert nicht, BÖTTGER (*C.-B.* **1878**, 208), wohl aber Trithionsäure, PERSOZ, und bei Einw. des Sonnenlichts A. oder Ae., BUCHOLZ, Oxalsäure, SEEKAMP, Essigsäure, KNOP, Papier und andere organische Substanzen. Vgl. besonders NIÈPCE DE SAINT-VICTOR (*Compt. rend.* **46**, 448, 489; **47**, 1002; **49**, 368, 815; *J. B.* **1858**, 19, 21; **1859**, 33), HAGEN (*Ber. Berl. Akad.* **1858**, 290; *J. B.* **1858**, 20), BOLTON (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **48**, 206; *J. B.* **1869**, 1176). [S. a. Uranouranihydroxyde

(S. 1069)]. Über die elektrolytische Reduktion zu Verbb. des dreiwertigen U vgl. Löbel (*Über Halogenverbb. des Urans, Dissert., Berlin* **1907**) und bei UCl_3.

KOH, NaOH, NH_3 (auch TlOH, Bolton (*Am. Chem. J.* **2**, 456; *J. B.* **1872**, 255)) scheiden pomeranzengelbe Ndd. von Uranaten aus, die im Überschuß des Fällungsmittels unl. sind. Weinsäure verhindert die Fällung durch Alkalien, außer bei großem Überschuß der letzteren. Ggw. von viel NH_4Cl verhindert sie nicht, auch nicht die Fällung durch NH_3. H. Rose. Eine mit Zucker versetzte k. Lsg. von Uranylnitrat oder -chlorid wird bei Zusatz von KOH tieforangegelb ohne Fällung, verliert auf dem Dialysator Säure und Alkali völlig und gibt eine Lsg. von UO_3 in Zucker, die den löslichen Modifikationen des $Fe(OH)_3$ oder des $Al(OH)_3$ vergleichbar ist. Th. Graham (*Ann.* **121**, 52; *J. B.* **1867**, 77). — Alkalikarbonate fällen gelbes Alkaliuranylkarbonat, im Überschuß des Fällungsmittels l., und zwar leichter in Alkalibikarbonaten als in -karbonaten. Die Lsgg. sind noch bei 5328 T. Wasser auf 1 T. Alkaliuranylkarbonat schwach gelb. Ebelmen. KOH oder NaOH scheiden aus den Lsgg. in Alkalikarbonat sämtliches Alkaliuranat als orangegelben Nd. ab. Noch bei 1 T. Salz auf 10656 T. Wasser beim Stehen deutlich erkennbar. Ebelmen. Die Lsg. in Ammoniumkarbonat scheidet beim Kochen NH_3-haltiges $UO_3{,}2H_2O$ [s. S. 1072] aus. $CaCO_3$ fällt U, Fuchs; $BaCO_3$ schon in der Kälte vollständig. H. Rose (*Pogg.* **116**, 352; *J. B.* **1862**, 601). — Na_2HPO_4 schlägt gelblichweißes Uranylphosphat nieder (unl. in Essigsäure, l. in HCl). Bei Ggw. von NH_4-Salzen enthält der Nd., auch wenn er aus sd. essigsaurer Lsg. gefällt ist, NH_3. Arendt u. Knop (*C.-B.* **1856**, 769). Bei Ggw. von Ammoniumoxalat erscheint der Nd. in essigsaurer Lsg. erst auf Zusatz von NH_3. Pisani (*Compt. rend.* **52**, 106; *J. B.* **1861**, 862). — H_2S fällt die normalen oder sauren Uranylsalz-Lsgg. nicht und reduziert nicht, H. Rose, Zimmermann (*Ann.* **216**, (1883) 13); reduziert langsam zu Uranosalz. Arendt u. Knop. Aus neutralen oder durch NH_3 neutralisierten sauren Uranylsalzen fällt Ammoniumsulfid dunkelbraunes, Berzelius, Rose, braunschwarzes, Hermann, mitunter grünlichbraunes wasserhaltiges Uranoxysulfid, Remelé, das beim Stehen unter Ammoniumsulfid allmählich blutrot wird [vgl. U, S und N]. Patera. Es löst sich nicht in NH_4Cl, nicht in (stark gelbem, Remelé) Ammoniumsulfid, aber leicht in Ammoniumkarbonat, wie auch H_2S und Ammoniumsulfid die mit überschüssigem Ammoniumkarbonat (Kalium- oder Natriumkarbonat, Kraut) versetzten Uranylsalze nicht fällen oder färben. H. Rose. Ein nicht zu konz. Gemisch von Uranylnitrat, Ammoniumsulfid und viel Ammoniumkarbonat färbt sich bei viertelstündigem Kochen tief rotbraun und scheidet einen schmutzigweißen, allmählich violettbraun werdenden Nd. [s. a. Uranylsulfid (S. 1089)] ab, der nach dem Auswaschen an der Luft zu Uranylhydroxyd austrocknet. Remelé. Bei Ggw. von Weinsäure färbt Ammoniumsulfid ammoniakalische Lsgg. braun und erzeugt erst nach längerer Zeit einen braunen Niederschlag. H. Rose. Ammoniumsulfid fällt beim Kochen einen gelben körnigen Niederschlag. Berthier. — $(NH_4)_2S_2O_3$ oder $Na_2S_2O_3$ gibt in fast neutralen Lsgg. uranfreie Ndd. Remelé (*Pogg.* **125**, (1865) 237). Calciumsulfokarbonat gibt eine dunkelbraune Fl., die allmählich trübe wird und einen blaßbraunen Nd. absetzt, dabei aber gelb bleibt. Berzelius. — Esterifizierender Einfluß auf Alkohol: Pohl (*Listy Chem.* **14**, 104; *J. Chem. Soc.* **58**, 727; *J. B.* **1890**, 1117). — Oxalsäure fällt nur aus konz. Lsgg. gelbes kristallinisches Uranyloxalat. Alkalisuccinate fällen gelb, bei höchstens 1000-facher Verd., Galläpfeltinktur dunkelbraun. KCN gibt einen gelben auch im großen Überschuß von KCN nicht völlig l. Nd. H. Rose. Sowohl der ursprüngliche wie der aus der KCN-Lsg. durch Säuren gefällte Nd. ist cyanfrei, enthält aber KOH. Pinner (*De Uranylio cyan. et rhodan., Berlin* **1867**), und CO_2. Sendtner (*Verhb. des Urans, Erlangen* **1877**, 7). Die sehr verd. Lsg. des $UO_2(NO_3)_2$ [auch wohl die

anderer Uranylsalze, Jörgensen] gibt bei Ggw. von Ammoniumferrosulfat auf Zusatz von sehr wenig KCN einen purpurroten oder bei starker Verd. grauroten Niederschlag. Lea (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **9**, (1875) 121). [Besteht der Nd. aus Uranylferrocyanid? Jörgensen]. $K_4Fe(CN)_6$ erzeugt einen lebhaft braunroten Nd., Klaproth, Berzelius; oder bei starker Verd. eine braunrote Färbung. Noch bei $^1/_{100000}$ T. Uransalz deutlich sichtbar. Pincus. Der Nd. löst sich leicht in verd. HCl, Kern (*Chem. N.* **33**, 5; *J. B.* **1876**, 1002; *Z. anal. Chem.* **16**, (1877) 238), und mit schwach gelber Farbe in Ammoniumkarbonat. H. Fresenius (*Z. anal. Chem.* **16**, (1877) 238). — Flammenreaktionen s. bei Bunsen (*Ann.* **138**, 257; *J. B.* **1866**, 783).

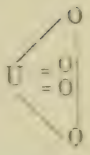
β) *Verbindungen mit Basen. Uranate.* — Während UO_2 stark basische Eigenschaften besitzt, zeigt UO_3 schwach sauren Charakter, der sich vor allem in dem Vermögen, mit Basen Verbb., die Uranate, zu bilden, zu erkennen gibt. Zimmermann (*Ann.* **213**, (1882) 290). — Meist den Dichromaten analog zusammengesetzt; normale Salze sind kaum bekannt. Doch kennt man ein kristallinisches Natriumtriuranat und ein K-Salz, in dem das Verhältnis des O der Base zu dem der Säure wie 1 : 18 ist. — Die Darst. der Uranate kann erfolgen: auf nassem Wege durch Fällung von Uranylsalzen durch überschüssige starke Basen (KOH, NaOH, $Ba(OH)_2$) oder durch Metallsalz-Lsgg. (von Ba, Ca, Mg und verschiedenen Schwermetallen) unter Zusatz von NH_3, Arfvedson, wobei sich aber Ammoniumuranat dem Nd. beimengt, Berzelius; auf trocknem Wege durch Glühen von Doppelacetaten (von K, Ba, Mg, Ag, nicht von Zn) Wertheim, Zimmermann, oder durch Schmelzen von UO_3 mit überschüssigem Alkalikarbonat und Ausziehen mit Wasser. Arfvedson. — Meist gelb und nach dem Glühen orangegelb. Beim Glühen verändert sich ihr UO_3 nur, wenn die Base zersetzbar ist und zuweilen auch dann nicht [s. $Ag_2U_2O_7$ (ds. Handb. V, **2**, 194)]; in der Weißglut wird es meist zu U_3O_8 reduziert. H reduziert in der Glühhitze das UO_3 zu UO_2 und auch vielfach das andere Metalloxyd. Die in H geglühte M. ist an der Luft pyrophorisch. Arfvedson. Auch bei Zers. mit viel überschüssiger Säure liefern die Uranate nur Uranyldoppelsalze, keine sauerstofffreien Verbindungen. $K_2U_2O_7 + 6HCl = 2(KCl,UO_2Cl_2) + 3H_2O$. Peligot.

V. Uranperoxyde. a) *Verschiedenes.* — Weder durch Einleiten von Cl in KOH, die suspendiertes Kaliumuranat enthält, noch von Cl_2O_3 in W., welches Kaliumuranat oder $UO_3.H_2O$ enthält, noch durch Stehenlassen des Kaliumuranats mit wss. Cl_2O_3 in verschlossenen Gefäßen gelingt es nach Drenckmann (*Z. ges. Naturwiss.* **17**, (1861) 153), das UO_3 höher zu oxydieren. Auch nicht durch Einw. von Hypochloriten oder Permanganaten oder von Ozon auf saure, neutrale oder alkal. Lösungen. Fairley (*J. Chem. Soc.* [2] **31**, (1877) 128).

b) UO_4. *Uranitetroxyd. Bzw.* $2UO_3,UO_6$. — [Vgl. hierzu a. die Salze]. — α) *Wasserfrei.* — Wird wss. Uranylnitrat zu einem Gemisch von H_2O_2 und viel überschüssiger H_2SO_4 gesetzt, so entsteht erst nach einer oder mehreren Wochen ein wenig eines weißen schweren kristallinischen Nd., der nach sorgfältigem Trocknen [bei welcher Temp.?] wasserfrei ist. Fairley (*J. Chem. Soc.* **31**, 133; *J. B.* **1877**, 297). Konnte weder so noch durch Entwässern von $UO_4,2H_2O$ erhalten werden. Alibegoff (*Ann.* **233**, 117; *J. B.* **1886**, 438). — Elektrolytisches Potential einer Lsg. von 1 g-Mol. UO_3 in 20 l n.-H_2SO_4 bei Ggw. des zur B. von UO_4 nötigen H_2O_2 gegen n.-H_2SO_4 nach Mazzucchelli u. Barbero (*Atti dei Linc.* [5] **15**, II, 41; *C.-B.* **1906** II, 745):

Elektrode aus	Pt (groß)	Pt (klein)	Au
nach 1 Stunde	—0.788	—0.788	—0.902
„ 3 Stunden	—0.793	—0.793	—0.893
„ 15 Stunden	—0.802	—0.802	—0.893

Zers. sich, auch bei Ggw. von viel überschüssiger H_2SO_4, schwer mit $KMnO_4$; beim Erwärmen tritt langsam Entfärbung ein, die leichter erfolgt, wenn man zuvor mit wenig starkem NaOH zusammenreibt, dann mit einem Überschuß von H_2SO_4 versetzt. Entwickelt Cl beim Erhitzen mit HCl. Fairley. Konstitutionsformel nach Melikoff u. Pissarjewsky (*Z. anorg. Chem.* **18**, (1898) 59):



			Fairley	
UO_3	288	94.74	94.78	94.80
O	16	5.26	5.24	5.19
UO_4	304	100.00	100.02	99.99

Die Werte sind mit zu kleinen Mengen Substanz erhalten. Fairley.

β) ***Mit 2 Mol. H_2O.*** — Vielleicht $UO_2(OH)_4$. Alibegoff. — 1. Aus γ) bei 100°. Fairley. — 2. Aus schwach saurem $UO_2(NO_3)_2$ mit H_2O_2 fast quantitativ. Man zerreibt im Achatmörser und behandelt mit abs. A. und wasserfreiem Ae. Der Wassergehalt des ursprünglich entstandenen Prod. ist sehr veränderlich, nähert sich aber beim Trocknen im Exsikkator dem für $UO_4.2H_2O$ ber. Bildungswärme aus UO_3 und O −6.151 Kal.; $UO_4.2H_2O = UO_3.H_2O + O + 6.151$ Kal. Pissarjewski (*Z. anorg. Chem.* **24**, (1900) 108). — Gelblichweißes Pulver. Fairley. Sehr beständig, jedoch sehr hygroskopisch. Beim Erhitzen im O-Strome beginnt bei 115° allmähliche Zers., die erst bei 140° stärker wird. Es bildet sich dabei zunächst teilweise Uranihydroxyd, über 140° U_3O_8. Alibegoff. Verliert bei langsamem Erhitzen in CO_2 auf 150° kein W. und zeigt auch äußerlich keine Veränderung, verliert über 150° gleichzeitig H_2O und O unter Übergang in orangegelbes UO_3, ohne daß sich Ozon bildet. Brunck (*Z. anorg. Chem.* **10**, (1895) 246). Verglimmt weit unter Rotglut und hinterläßt einen Rückstand, der viel grünes U_3O_8 enthält. L., besonders beim Erwärmen, in starker HCl unter Entw. von Cl. Ein Gemisch mit starker HCl löst leicht Gold. — Alkalihydroxyde zersetzen unter Abscheidung von UO_3 (Alkaliuranat), während Alkaliperuranat gelöst bleibt: $2UO_3.UO_4 + 2K_2O = 2UO_3 + K_4UO_5$. — Hypochlorite und Permanganate zersetzen in sauren Fll. unter Entw. von O, H_2O_2 zersetzt nicht. Fairley.

Bei 100°	Berechnet von				
	Alibegoff	Fairley (Mittel)	Alibegoff		Pissarjewsky
UO_3	84.71	84.37	84.58	84.65	84.5
O	4.71	4.72	4.69	4.73	
H_2O	10.58	10.77	11.00		
$UO_4.2H_2O$	100.00	99.86	100.27		
O akt.	4.7 (ber. von Pissarjewsky)				4.56

γ) ***Mit 4 Mol. H_2O.*** — Kann nicht als Verb. von bestimmter Zus. angesehen werden. Alibegoff. [Vgl. a. bei β)] — 1. Versetzt man Uranylnitrat- oder -acetat-Lsg. mit reinem verd. H_2O_2, so entsteht ein gelblichweißer Nd., etwas heller gefärbt als frisch gefälltes (ammoniakhaltiges?) Uranihydroxyd. Die Fällung ist fast vollständig. Bei überschüssigem Uranylsalz ist der Nd. sehr beständig, bei überschüssigem H_2O_2 entweicht O aus der filtrierenden Fl., besonders wenn sie nicht ganz kalt ist. Ggw. von überschüssigen Salzen des Na, K, Ba, Ca, wahrscheinlich auch von vielen anderen verhindert die Fällung, sodaß sie nicht oder nur schwierig und langsam beim Vermischen einer sauren Lsg. von BaO_2 mit Uranylnitrat-Lsg. eintritt. Auch ein mäßiger Überschuß von starker HCl, HNO_3 und besonders H_2SO_4 verlangsamt oder verhindert die Fällung. — Verliert die Hälfte H_2O bei 100°. Fairley [Vgl. β)].

	Lufttrocken		Fairley	
UO_3	288	76.60	76.2	
O	16	4.26	4.23	4.25
$4H_2O$	72	19.14	19.44	
$UO_4,4H_2O$	376	100.00	99.87	

c) UO_5 (?). — Wird beim Eintragen von UO_3 [UO_3,H_2O?] oder besser von Alkaliuranat in $AgNO_3$-Lsg. und Kochen als schwarzes glänzendes unl. Kristallpulver erhalten. $4AgNO_3 + K_2U_2O_7 = Ag_2O,2UO_5 + 2AgNO_2 + 2KNO_2$. Guyard (*Bull. soc. chim.* [2] **1**, 95; *J. B.* **1863**, 693).

d) UO_6. *Peruransäure.* — Nur in Salzen [vgl. aber e)] bekannt, die durch Fällung der Lsgg. des Uranihydroxyds oder des wasserhaltigen UO_4 bei Ggw. von H_2O_2 entstehen. Fairley. — Über Verss., welche auf die Existenz eines Uraniperuranats $UO_3.UO_6$ deuten, s. Fairley (a. a. O., 134).

e) *Peruranate.* — Die sehr unbeständigen Verbb. haben die Formel $(R_2O)_2UO_6$ und R_2O,UO_3,UO_6. Fairley. Sind als $(R_2O_2)_2UO_4$ und $R_2O_2(UO_4)_2$ aufzufassen. Dafür spricht folgendes: Durch Einw. von $Al(OH)_3$ tritt Spaltung in Peroxyde und freies UO_4 ein. Durch CO_2 bilden sich H_2O_2 und Bikarbonate neben freiem UO_4. — Die Peroxyde der Metalle, die nicht zum Typus der echten Peroxyde gehören, sondern schwach saure Eigenschaften haben, entwickeln stürmisch O, sogar mit den in W. unl. Salzen. In dieser Weise wirken PbO_2, MnO_2, Co- und Ni-Peroxyd. Auch die echten Peroxyde, wie BaO_2, CdO_2, entwickeln O, aber nicht so energisch, sondern nach längerem Stehen. [Weiteres bei den Salzen.] Es können auch Salze $(RO)_2UO_4$ erhalten werden. Melikoff u. Pissarjewsky (*Ber.* **30**, 2902; *J. B.* **1897**, 899).

Uran und Stickstoff.

I. Stickstoff-Uran. A. *Uranmitrid.* U_3N_4. — 1. Das nach Rammelsberg (*Pogg.* **55**, (1842) 318) beim Erhitzen von UCl_4 in trocknem NH_3 entstehende UCl_3 enthält auch N und wird, wenn es mit NH_4Cl mehrere Stunden in trocknem NH_3 geglüht wird, [unter Verlust des sämtlichen Chlors, Jörgensen] zu einem Gemisch von einem grauen und einem schwarzen Körper. Uhrlaub (*Verbb. einiger Metalle m. Stickstoff, Göttingen* **1859**, 27). — 2. Durch Einw. von sorgfältig getrocknetem NH_3-Gas auf Na_2UCl_6 bei Rotglut. — Schwarzes kristallinisches Pulver. Kristalle schlecht ausgebildet. A. Colani (*Compt. rend.* **137**, 382; *C.-B.* **1903** II, 707; *Ann. Chim. Phys.* [8] **12**, (1907) 59).

Berechnet von Colani		Uhrlaub		A. Colani
U	92.7	91.9	92.4	92.4
N	7.2			7.0
U_3N_4	99.9			99.4

B. *Uranylazide.* — Uranylhydroxyd und Kaliumuranat sind ll. in N_3H. Durch Verdunsten dieses Lsgg. lassen sich nur basische Azide erhalten, die nicht näher untersucht wurden. Curtius u. Darapsky (*J. prakt. Chem.* [2] **61**, 416; *C.-B.* **1900** II, 15).

II. Uran, Stickstoff und Sauerstoff. A. *Uranoxynitride.* a) $U_9O_{18}N_4$ (?). — Das nach Wöhler dargestellten UO_2 [Darst. (4) von α[1]), S. 1059] enthält N. — Gef. 87.6 bzw. 87.5% U, weniger als 1% N (ber. 86.26, 2.24). — Scheint nicht zu existieren. Hillebrand (*Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 243). Die Zus. ist äußerst schwankend und abhängig von der Temp. und Dauer der Einw. des NH_3. Smith u. Matthews (*J. Am. Chem. Soc.* **17**, (1895) 687). [Vgl. a. bei b).]

b) $U_{11}O_{25}N_5$ (?) — Durch Erhitzen von UO_2Cl_2 im Porzellanschiffchen im trockenen NH_3-Strome. Bei ziemlich mäßiger Temp. nimmt das Material dunkle Farbe an und entwickelt NH_4Cl-Dämpfe. Man erhitzt stärker und so lange, bis keine Dämpfe mehr entweichen. — Tiefschwarz. Beim Schmelzen mit KOH im Nickeltiegel langsame Entw. von NH_3. Mit $AgNO_3$-Lsg. schöner Nd. von metallischem Ag in glänzenden Kristallen. Beim

Erhitzen mit H_2SO_4 (1:2) in einer geschlossenen Röhre vollständige Zers. — Gef. 84.81 bzw. 84.87% U, 2.19 bzw. 2.24 N (ber. 84.88, 2.25). Zus. äußerst abhängig von der Temp. und Dauer der Einw. des NH_3. Smith u. Matthews.

B. *Uranylnitrit.* — Bei mäßigem Erhitzen von $UO_2(NO_3)_2$, $6H_2O$ [S. 1080]. — Gibt bei anfangendem Glühen Uranouranioxyd. Arfvedson.

C. *Uranonitrat.* — 1. Bildet sich vorübergehend bei Einw. von UO_2, Ebelmen, oder $U(OH)_4$, Isambert, auf $AgNO_3$. Das abgeschiedene Ag_2O oxydiert es bald zu Uranylsalz. Isambert. — 2. In grüner Lsg. durch Reduktion von Uranylnitrat mit $NaHSO_3$ [vgl. bei $U(SO_4)_2 4H_2O$]. Konnte nicht kristallinisch erhalten werden. Aloy u. Auber (*Bull. soc. chim.* [4] 1, 569; *C.-B.* **1907** II, 883).

D. *Uranylnitrate.* a) *Basisch.* α) *Von unbestimmter Zusammensetzung.* — Die durch Auskochen des gelinde erhitzten $(UO_2)(NO_3)_2$ mit W. erhaltenen Fll. trocknen zu einem wl. gelben durchsichtigen Firnis ein, der aus einem basischen Salze besteht. Wird $UO_2(NO_3)_2$ erhitzt, solange sich noch N_2O_3 entwickelt, so entsteht ein basisches Salz, das durch W. in Uranylhydroxyd und ein weniger basisches Salz zers. wird. Berzelius. — Dem normalen Uranylsalz kann durch Zusatz von NH_3 weit mehr als die Hälfte der Säure entzogen werden, ohne daß der Nd. bleibend wird. Ordway (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **26**, 208; *J. B.* **1858**, 115). [S. a. b, γ).] — $(UO_2)(NO_3)_2$ geht durch 24-stündiges Erhitzen auf 180° bis 200° in Ggw. von etwas Marmor im zugeschm. Rohr in ein basisches Nitrat über. Gelbe mkr. Kristalle von nicht bestimmter Zus., da der A., mit dem das Salz abgeschieden wird, es schon zers. Noch schneller wirkt sd. W. ein, sodaß leicht völlige Zers. zu $UO_3.H_2O$ eintritt. Rousseau u. Tite (*Compt. rend.* **115**, 175; *J. B.* **1892**, 607).

β) $3UO_3,NO_3.[?]$ — Uranylacetat schmilzt, wenn es mit Salpetersäuremonohydrat erhitzt wird, verliert dann H_2O und N_2O_5. Im Augenblick, wo die roten Dämpfe auftreten, hat man eine orangegelbe Fl., die bei weiterem Erhitzen NO verliert, während β) entsteht. Man trennt durch die Unlöslichkeit in W. — Gelbes schillerndes kristallinisches Pulver. Ditte (*Ann. Chim. Phys.* [5] **18**, 337; *Compt. rend.* **89**, 576, 641; *J. B.* **1879**, 221). [Keine Analyse.]

b) *Normal.* $(UO_2)(NO_3)_2.xH_2O$. α) *Mit 3 Mol. H_2O.* — 1. Beim Verwittern von γ) in trockner Luftleere. Peligot. — 2. Die Lsg. von γ) liefert nach dem Abdampfen mit einem großen Überschuß von HNO_3 beim Abkühlen Nadeln von α), die beim Verdunsten der sauren Lsg. in der Luftleere neben konz. H_2SO_4 und KOH gut ausgebildet erhalten werden. Schultz-Sellack (*Z. Chem.* [2] **6**, 646; *J. B.* **1870**, 365). So werden nur hohle Säulen von γ) erhalten. Drenckmann (*Z. ges. Naturwiss.* **17**, (1861) 134). — 3. Die bei a, β) erwähnte orangegelbe Fl. erstarrt beim Erkalten zu einer glasigen durchscheinenden M. Man löst diese in w. Salpetersäuremonohydrat und läßt erkalten. Ditte. — 4. Die Verb. γ) verliert bei 80° H_2O und HNO_3. Es bleibt ein Gemenge eines unl. Prod., wahrscheinlich UO_3, mit α) zurück. Lescoeur (*Ann. Chim. Phys.* [7] **7**, (1896) 416). — 5. Man verdunstet eine neutrale Lsg. bei 65°, dekantiert die Mutterlauge und trocknet bei 65°. G. Wyrouboff (*Bull. soc. franç. minér.* **32**, (1909) 349). — Gelbe Kristalle, Ditte; fluoreszierende Nadeln. Schultz-Sellack. Verwittert nicht in der Luftleere, zerfällt aber an der Luft unter Wasseraufnahme zu Pulver. Schultz-Sellack. Wird an der Luft schnell trübe und geht allmählich in γ) über. Wyrouboff. Schm. bei 120°. Schultz-Sellack. 100 T. Salpetersäuremonohydrat lösen bei 14° 39 T. Ditte. Lösungswärme für 1 Mol. auf 1000 bis 2500 Mol. H_2O bei 18° bis 20° im Mittel für 450 g −3.7 Kal. Aloy (*Compt. rend.* **122**, (1896) 1541; *J. B.* **1897**, 898). — Gef. 63.1% UO_3. 23 N_2O_5 (ber. 64. 24). Lescoeur.

β) *Mit 4 Mol. H_2O.* — Aus γ) bei 100°. — Nimmt an feuchter Luft 2 Mol. H_2O (und etwas Feuchtigkeit) auf. Oechsner de Coninck (*Bull. Acad. Belg.* **1901**, 222; *C.-B.* **1901** I, 1354).

γ) *Mit 6 Mol. H_2O.* — 1. Man löst UO_2, Uranouranioxyd oder UO_3 in verd. HNO_3 und dampft zum Kristallisieren ab. Bucholz. [S. a. S. 1064.] Im großen durch Auflösen von U_2O_5 oder Uranmohr in HNO_3, D. 1.321. Janda (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **49**, 325, 340; *C.-B.* **1901** II, 266). — 2. Aus den bei der H_3PO_4-Best. zurückbleibenden Ndd. von Uranylphosphat bzw. Ammoniumuranylphosphat durch Kochen mit Sn und HNO_3. Savony (*Chem. N.* **48**, (1883) 251. [Vgl. a. S. 1067.]

Zitronengelbe Säulen, Bucholz; ins Grünliche spielend, Lackmus rötend. Lecanu. Aus neutraler Lsg. tafelförmig, aus stark saurer reichlicher und schneller säulenförmig. Drenckmann. Rhombisch bipyramidal. a : b : c = 0.8737 : 1 : 0.6088. Tafeln nach a{100} oder Prismen von a und b{010} mit o{111}, selten q{011}. (111) : (1$\bar{1}$1) = 53°0′; (111) : ($\bar{1}$11) = *61°30′; (11$\bar{1}$) : (11$\bar{1}$) = 94°28′; (011) : (0$\bar{1}$1) = *62°40′. De la Provostaye (*Ann. Chim. Phys.* [3] **5**, (1842) 48). Andere Messungen von Schabus; Grailich; Rammelsberg (*Die neuest. Fortsch. in der kryst. Chem., Leipzig* **1857**, 58). S. a. P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908** II, 142). Zeisiggrün; pleochroitisch, Schwingungen parallel a am hellsten, b grünlichgelb, c tief zitronengelb. Schabus (*Best. der Kristallgest. im chem. Labor. erz. Prodd., Wien* **1855**, 40). D. 2.807. Bödeker. Mol.-Gew. nach der Siedepunktsmethode nach Raoult unter Anwendung von Ae., $Kp._{757}$ 34.6°, gef. 870, 807, 647, 604. Lespieau (*Compt. rend.* **125**, (1897) 1094; *C.-B.* **1898** I, 234). [Deutung der Zahlen im Original.] Fluoresziert gelbgrün. Hagenbach (*Pogg.* **146**, (1872) 395). Beim Zerdrücken der Kristalle grünlichgelbe Triboluminescenz. Herschel (*Nat.* **60**, (1899) 29; *Z. Kryst.* **34**, (1901) 432). Positive Doppelbrechung; Ebene der optischen Achsen b; erste Mittellinie c-Achse; 2E = 67° 6′; Dispersion ρ<ν. Grailich (*Ber. Wien. Akad.* **27**, (1857) 41). 2E = 68° 5′ (rot), 69° 40′ (violett). Des Cloizeaux (*Ann. Min.* [5] **14**, (1858) 358). 2E = 68° 15′ (rot), 69° 15′ (blau). 2V ber. = 44° 5′ (rot), 44° 27′ (blau). Mittlerer Brechungsindex β = 1.4950 (rot), 1.4967 (gelb), 1.4991 (grün), 1.5023 (blau). V. von Lang (*Ber. Wien. Akad.* **31**, (1858) 120). Absorptionsspektrum und Phosphoreszenz: Becquerel (*Compt. rend.* **101**, (1885) 1252; *Ann. Chim. Phys.* [6] **14**, (1888) 170); Hagenbach. Diamagnetisch; am stärksten parallel der a-Achse, am schwächsten parallel der b-Achse. V. von Lang (*Ber. Wien. Akad.* **32**, (1858) 61). Zeigt, beim Trocknen mit den Händen gerieben, starkes elektrisches Leuchten. Bornträger (*Chem. Ztg.* **11**, 223; *J. B.* **1896**, 607). — Bei 15° bis 20° luftbeständig. Lecanu. Zerfließt in feuchter und verwittert in w. trockner Luft zu gelbem Pulver, Bucholz, ebenso in trockner Luftleere unter Verlust von 3 Mol. H_2O. Peligot. Beim Erwärmen (bei 59.5°, Ordway) schmilzt es in seinem Kristallwasser, Bucholz, beginnt bei 118° zu sieden; bei fortgesetztem Sieden bleibt die Fl. klar, bis etwa 4 Mol. H_2O und etwas Säure entwichen sind. Der Rückstand löst sich unter Wärmeentw. in W. zur trüben, später klar werdenden Flüssigkeit. Ordway (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **27**, 14; *J. B.* **1859**, 114). Hat es durch Schmelzen bei gelinder Wärme sein Kristallwasser größtenteils verloren, so erstarrt die noch gelbe Fl. beim Erkalten zu durchsichtigen Säulen, die an der Luft durch Aufnahme von Wasser bald undurchsichtig werden. Peligot. [Vgl. α).] Bei weiterem Erhitzen färbt es sich unter Verlust von Wasser und Säure rötlichgelb, Bucholz, unter schließlicher B. von basischem Salz [vgl. a, α)]. Berzelius. Nach Arfvedson bildet sich bei mäßigem Erhitzen unter Entw. von O Uranylnitrit [S. 1079], bei anfangendem Glühen Uranouranioxyd. Enthält, 3 bis 4 Tage an der Luft aufbewahrt, 6 bis 8 Mol. H_2O. Verliert durch Erhitzen auf 100° 2 Mol. H_2O in einigen Stunden, nach vorheriger 24tägiger Aufbewahrung über H_2SO_4 erst nach 8-stündigem Erhitzen, zwei weitere Mol. H_2O zwischen 100° und 115°, die letzten zwischen 115° und 130°; schmilzt innerhalb 82°, 85°, 100° bis 105°, spaltet sich darauf in UO_3 und N_2O_5 und beginnt gegen 255° nitrose Dämpfe

zu entwickeln. Oechsner de Coninck (*Bull. Acad. Belg.* **1901**, 222; *C.-B.* **1901** I, 1354). Bei heftigem Glühen entsteht eine rote Modifikation des UO_3. Oechsner de Coninck (*Compt. rend.* **132**, 204; *C.-B.* **1901** I, 500). Schmilzt auf glühenden Kohlen und verpufft dann. Lecanu. Hinterläßt beim Glühen mit NH_4Cl Uranouranioxyd. H. Rose (*Pogg.* **74**, (1848) 571). — L. in 0.5 T. k. W. mit grüngelber Farbe, in 0.3 absol. A., ll. in Äther. Bucholz. L. bei 12.9° bis 14.2° in 2 T. W. Unl. in Bzl., Toluol, Xylol, l. in Methyl-, Äthyl- (verd. und konz.), Propyl-, Isobutylalkohol, weniger l. in Amylalkohol, ll. in Aceton, Ae., l. in Essigäther, verd. HCl und verd. HBr, zl. in konz. H_2SO_4, ll. in Ameisensäure (verd. und konz.), verd. Essigsäure, weniger l. in Eisessig, unl. in CS_2. Lsg.-Wärme in W. —3.8 Kal. Oechsner de Coninck (*Compt. rend.* **131**, (1900) 1206; *C.-B.* **1901** I, 215). L. in nahezu allen Verhältnissen in Glycerin. Postans (*Pharm. J.* [3] **13**, (1883) 752). L. in 55 bis 60 T. Methylalkohol bei 11° bis 12.6°, in 30 T. A. bei 12.7° bis 13°, in 63 T. Aceton bei 11.9° bis 12.2°, in 5 T. Essigsäure bei 14° bzw. 14.5°. Oechsner de Coninck. L. in 23 T. reinem (aus Methyloxalat regeneriertem) Methylalkohol bei 10.6° bis 11.5°, in 16 T. Ae., 18.4 T. Essigester, 5.3 T. Ameisensäure. Oechsner de Coninck (*Compt. rend.* **132**, 90; *C.-B.* **1901** I, 1438).

D. der Lsgg. in HNO_3, D. 1.053, nach Oechsner de Coninck (*Compt. rend.* **132**, 90; *C.-B.* **1901** I, 1438):

Temp.	%	D., bezogen auf HNO_3	D., bezogen auf H_2O
+11°	1	1.0043	1.1585
+11.8	2	1.0068	1.1614
+11.3	3	1.0110	1.1663
+12	4	1.0156	1.1698
+11.6	5	1.0212	1.1751

D. der Lsgg. in H_2SO_4, D. 1.138, nach Oechsner de Coninck:

Temp.	%	D., bezogen auf H_2SO_4	D., bezogen auf H_2O
+ 11.2°	1	1.0044	1.1427
+11.8	2	1.0063	1.1450
+10.7	3	1.0117	1.1511
+12	4	1.0140	1.1540
+11.4	5	1.0173	1.1576

D. der Lsgg. in HBr, D. 1.21, nach Oechsner de Coninck (*Bull. Acad. Belg.* **1901**, 222; *C.-B.* **1901** I, 1354):

Temp.	%	D., bezogen auf HBr	D., bezogen auf H_2O
+16.8°	1	1.0016	1.2122
+15.2	2	1.0055	1.2168
+17.4	3	1.0080	1.2198
+14.7	4	1.0122	1.2250
+15.3	5	1.0164	1.2305

D. der Lsgg. in Methylalkohol des Handels nach Oechsner de Coninck (*Compt. rend.* **131**, (1900) 1303; *C.-B.* **1901** I, 249):

Temp.	%	D., bezogen auf CH_3OH	D., bezogen auf H_2O
+11°	1	1.0084	0.8902
+12.9	2	1.0125	0.8938
+12.2	3	1.0198	0.9003
+10.7	4	1.0272	0.9068
+12.8	5	1.0317	0.9108

D. der Lsgg. in Essigsäure, D. 1.055, nach Oechsner de Coninck:

Temp.	%	D., bezogen auf Essigsäure	D., bezogen auf Wasser
+14°	1	1.0034	1.0387
+13.8	2	1.0080	1.0434
+14.8	3	1.0100	1.0469
+16.9	4	1.0148	1.0505
+14.6	5	1.0205	1.0564
+10.4	6	1.0265	1.0626
+11.7	7	1.0300	1.0662

Brechungsindex der 8%ig. Lsg. 1.338, der 10%ig. 1.348, der 12%ig. 1.364. Oechsner de Coninck (*Bull. Acad. Belg.* **1901**, 222; *C.-B.* **1901** I, 1354). Die wss. Lsg. zers. sich nur sehr langsam bei zerstreutem Tageslicht, ist nach dem Ansäuren mit HCl oder Eisessig sehr beständig. Bei Einw. des diffusen Sonnenlichtes bald Ausscheidung von schwarzem Oxyd [U_2O_5?]. Oechsner de Coninck. Die Lsg. in Ae. setzt im Sonnenlichte unter B. von Salpetersäureester viel Uranouranioxyd ab, nebst einer wss., durch Uranosalz grün gefärbten Flüssigkeit. Bucholz. Rotes und gelbes Licht sind fast ohne Einw. auf die alkoh. Lsg., violettes Licht wirkt sehr bald reduzierend, wobei der A. zuerst in Aldehyd, dann in Essigsäure übergeht. Chastaing (*Thèse No. 390, Paris* **1877**, 62). Die aus Weinsäure und Uranylnitrat hergestellte klare gelbe Lsg. verwandelt sich im Sonnenlicht in eine tief grüne Fl., aus der sich nach einigen Stunden eine hellgrüne Verb. ausscheidet. Am leichtesten bei Anwendung von 1 Mol. Uranylnitrat auf 1 Mol. Weinsäure beim Erwärmen. Gasausscheidung findet nicht statt. Die Natur der Verb. hat sich nicht aufklären lassen. Fay (*Am. Chem. J.* **18**, 283; *J. B.* **1896**, 163).

Spez. Wärme einer 10%ig. wss. Lsg. 0.946. Oechsner de Coninck. Dissoziationsdruck bei 60° nach Lescoeur:

		mm Hg
Gesättigte Lsg.	etwa	12.2
$(UO_2)(NO_3)_2,6H_2O$ trockenes Salz	„	11.7
„ verflüssigtes „	„	11.8
$(UO_2)(NO_3)_2,3.4HO$ „ „	unter	3

[Über das Verhalten bei 80° vgl. bei α).] Änderung der Farbenintensität der Lsg. bei Verd. und Erwärmung: Vernon (*Chem. N.* **66**, 104; *J. B.* **1892**, 407). Erwärmt man die alkoh. Lsg. bis auf 38°, so erhitzt sie sich von selbst, kommt in lebhaftes Kochen, entwickelt Salpetersäureester und setzt sehr viel zitronengelbes Pulver ab, das fast reines UO_3 zu sein scheint. Bucholz.

Aeq. Leitfähigkeit (v = Verd. in l auf 1 g-Aeq. des Salzes, μ Mittelwerte aus 2 Bestt. bei 25° nach Abzug der Leitfähigkeit des W. in Hg-Einheiten) nach Dittrich (*Z. physik. Chem.* **29**, (1899) 449):

v	4	8	16	32	64	128	256	512	1024	2048	4096
μ	74.09	81.42	88.23	94.34	100.8	107.6	115.0	122.7	131.5	140.7	151.8

$\Delta = \mu_{1024} - \mu_{32} = 37.16$. Leitfähigkeit bei 25° (μ_1 frühere, μ_2 neuere Werte nach Ab-

zug der Leitfähigkeit des W.) nach Ley (*Z. physik. Chem.* **30**, (1899) 193; *Ber.* **33**, (1900) 2658):

v	32	128	512	1024
μ_1	96.7	110.6	124.3	131.7
μ_2	97.5	110.5	123.2	130.9

Das Prod. der Elektrolyse ist schwarzes pyrophorisches Suboxyd [s. S. 1058]. Oechsner de Coninck u. Camo (*Bull. Acad. Belg.* **1901**, 321; *C.-B.* **1901** II, 175).

Trocknes HCl verwandelt Uranylnitrat (mit etwas weniger als der Hälfte seines Kristallisationswassers) unter Wärmeentwicklung in Uranoxychlorid und W., wobei sich Cl und NO entwickeln. Thomas (*J. Chem. Soc.* **33**, 371; *Chem. N.* **37**, 246; *J. B.* **1878**, 214). Die Lsg. färbt sich mit NaN_3 gelbrot, bei längerem Kochen entsteht $UO_2(OH)_2$. Curtius u. Darapsky (*J. prakt. Chem.* [2] **61**, 408; *C.-B.* **1900** II, 15). Bildet mit Alkalinitraten Doppelsalze. Mendelejeff (*Ann.* **168**, (1873) 61). Es gelang nicht, Doppelnitrate mit zweiwertigen Metallen, ähnlich den Alkaliuranylnitraten und dem Thallouranylnitrat, zu erhalten. Meyer u. Wendel (*Ber.* **36**, (1903) 4055; *C.-B.* **1904** I, 154). Vgl. a. „Umwandlung amorpher Materie in gestaltete": Stadelmann (*Verh. Ges. Naturf.* **1904** II, 262; *C.-B.* **1906** I, 727).

			Peligot.	Kühn.	Drenckmann.	Lescoeur.	
UO_3	288	57.14	57.05	58.57	57.61	56.1	
N_2O_5	108	21.43	21.46	21.38	22.05		21.0
$6H_2O$	108	21.43	22.50				
$UO_3.N_2O_5,6H_2O$	504	100.00	101.01				

Kühn (*Ann.* **41**, (1842) 337). Die Verb. war aus stark mit rauchender HNO_3 versetzter Fl. kristallisiert. Drenckmann.

c) *Sauer.* — Verwittert an der Luft. Berzelius. — War wohl b, α). Nach den Versuchen von Ebelmen (*Ann. Chim. Phys.* [3] **5**, (1842) 209), Peligot (*Ann. Chim. Phys.* [3] **12**, (1844) 557), Drenckmann u. Schultz-Sellack (*Z. Chem.* [2] **6**, (1870) 646) gibt es kein saures Uranylnitrat.

E. *Ammoniumuranylnitrat.* $(NH_4)(UO_2)(NO_3)_3$. — Darst. und Eigenschaften wie beim Kaliumuranylnitrat. Meyer u. Wendel (*Ber.* **36**, (1903) 4055; *C.-B.* **1904** I, 154); Bürger (*Beitr. z. Kenntnis der Uranyldoppelsalze. Dissert., Bonn* **1904**, 38); Rimbach (*Ber.* **37**, 461; *C.-B.* **1904** I, 860). — Wie das Kaliumsalz. Dimorph. *α-Modifikation*: Rhombisch bipyramidal. a : b : c = 0.7003 : 1 : 1.1419. Kombination von c{001}, b{010}, o{111}. (111) : ($1\bar{1}1$) = *61°40′; (111) : ($11\bar{1}$) = *53°20′; (111) : ($\bar{1}11$) = 94°6′. Ebene der optischen Achsen b{010}. Erste Mittellinie a-Achse. 2H = 44°40′ für Na-Licht. Sachs bei Rimbach. *β-Modifikation*: Trigonal. Nach Kristallen von R. J. Meyer u. F. Wendel. α = 97°6′. (a : c = 1 : 1.0027.) Prismatische Kombination von a{10$\bar{1}$}, r{100}; s{110} als (vollkommene) Spaltungsform. (100) : (010) = *81°54′; (110) : (101) = 51°25′. Steinmetz (*Privatmitteilung*) bei Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908** II, 152). — Hygroskopisch. Löslichkeit:

t°	In 100 T. Lsg.				In der Lsg.:
	NH_4	UO_2	Gesamtsalzmenge aus der Analyse	Gesamtsalzmenge aus dem Abdampfrückstand	$NH_4 : UO_2 : NO_3$
0.5	2.92	29.71	—	—	1.47 : 1 : 3.47
13.5	3.42	32.35	—	—	1.58 : 1 : 3.58
24.9	3.54	36.40	68.72	69.10	1.47 : 1 : 3.47
	3.54	36.53	68.07	—	1.46 : 1 : 3.46
35.0	3.44	42.07	—	—	1.22 : 1 : 3.22
59.0	2.90	44.37	—	—	0.98 : 1 : 2.98
80.7	2.98	44.90	78.76	79.13	1.00 : 1 : 3.00
	2.98	45.01	78.79	—	0.99 : 1 : 2.99

Zerfällt also wie das Kaliumsalz bei niederer Temp. bei der Berührung mit W., bei etwa 60° außerhalb des Umwandlungsintervalls. In diesem Falle reichert sich jedoch die Lsg. an NH_4NO_3 an, und der Bodenkörper ist ein Gemenge von Doppelsalz und $(UO_2)(NO_3)_2$. Er besteht z. B., wie die Rechnung ergab, in obigen Verss. den abs. Mengen nach aus 3.75 Millimol. NH_4NO_3,$(UO_2)(NO_3)_2$ und 10.12 Millimol. $(UO_2)(NO_3)_2$. [Vgl. a. bei $K_2(UO_2)Cl_4$,$2H_2O$.] Rimbach; Bürger.

	Berechnet von Meyer u. Wendel	Rimbach	Meyer u. Wendel			Rimbach		
NH_4	3.80	3.79	3.50	3.57	3.65	3.57	3.83	3.78
UO_2	56.98	57.10	56.92		57.11	57.21	56.64	56.64
NO_3	39.22	39.11	37.47	37.49*	39.21			
$(NH_4)(UO_2)(NO_3)_3$	100.00	100.00	97.89		99.97			
H_2O					0.11			

* Die Best. der HNO_3 geschah gasvolumetrisch nach Lange, fällt aber bei Ggw. von NH_4-Salzen stets zu niedrig aus. Meyer u. Wendel.

F. *Ammoniumuranate und -peruranate.* a) *Ammoniumuranate.* α) $(NH_4)_2O,6UO_3,10H_2O$. *Bzw.* $[(NH_4)_2U_6O_{19},4H_2O],6H_2O$. — Durch mehrstündiges Kochen einer 1%ig. Lsg. von wasserfreiem Ammoniumuranylacetat am Rückflußkühler. — Gelbes Pulver. U. Mk. kleine rundliche, mit einem Randstreifen versehene Körnchen, bei besserer Ausbildung sechsseitige Kristallblättchen. Verliert bei 120° 6 Mol. H_2O, bei stärkerem Erhitzen bereits etwas NH_3. Bei Rotglut Zers. unter Hinterlassung von U_3O_8. Unl. in k. und h. W. und in Laugen. Ll. in H_2SO_4, HCl und Essigsäure. Zehenter (*Monatsh.* **21**, (1900) 235).

	Berechnet	Zehenter Gefunden			
NH_4	1.85			1.68	1.47
U	73.42	73.78	73.99		
H_2O	5.52	5.71	5.16		

β) $(NH_4)_2O,4UO_3,7H_2O$. — Man löst Uranylacetat in wenig verd. HCl und W., filtriert, versetzt mit überschüssigem NH_3, saugt den gelatinösen Nd. auf gehärtetem dichten Filter ab, trocknet auf Thon, pulverisiert und läßt kurze Zeit auf Filtrierpapier liegen. — Hellorangegelb. In N_2O läßt sich, selbst bei großem Überschuß, das NH_4 nicht völlig verbrennen. — Gef. 3.71% $(NH_4)_2O$, 87.33 UO_3, also Mol.-Verhältnis 1 : 4.26. H. Gubler (*Beiträge zur Kenntnis des Hydroxylamins*, *Dissert.*, *Bern* (*Basel*) **1908**, 31).

γ) $(NH_4)_2U_2O_7$. *Ammoniumdiuranat.* [Auch einfach Ammoniumuranat, früher Uranoxyd-Ammoniak genannt.] — Fällt beim Versetzen von $(UO_2)(NO_3)_2$ und UO_2Cl_2 mit überschüssigem NH_3 als wasserhaltiges gelbes Pulver nieder. Arfvedson. Man trocknet den aus Uranylnitrat-Lsg. mit NH_3 erhaltenen hellgelben Nd. bei 100°. Carson u. Norton (*Am. Chem. J.* **10**, (1888) 219). — Bleibt noch über 100° unverändert, verliert in stärkerer Hitze N, NH_3 und H_2O und wird zu Uranouranioxyd. Arfvedson. Bei Ggw. von NH_4Cl verflüchtigt sich dabei merklich Uran. Stolba (*Z. anal. Chem.* **3**, (1864) 74). Unl. in überschüssigem NH_3, Arfvedson, ein wenig l. in reinem, nicht in NH_4Cl-haltigem Wasser. Berzelius. — Läßt sich durch Kochen mit W. nicht von NH_3 befreien. L. in Ammoniumkarbonat zu Ammoniumuranylkarbonat. [S. dieses.] — Gef. 90% UO_3. F. Peligot. [Ber. 91.7% UO_3]. Gef. 72.90, 74.19% U (ber. 76.43). Carson u. Norton. [Vgl. a. bei $7MoO_3$,$3UO_3$.]

b) *Ammoniumuranylperuranat.* $(NH_4)_2(UO_2)UO_3.8H_2O$. — Der durch Zusatz von H_2O_2 und NH_3 zu Uranylnitrat-Lsg. entstehende Nd. löst sich in überschüssigem NH_3; aus dieser Lsg. scheidet starker A. b) ab. Überschüssiges H_2O_2 scheint zersetzend zu wirken. — Orangegelber Nd. Fairley (*J. Chem. Soc.* [2] **31**, (1877) 134). Hellgelb, kristallinisch. Melikoff u. Pissarjewsky (*Ber.* **30**, 2902; *J. B.* **1897**, 889). — In der Luftleere getrocknet, weniger zersetzbar an der Luft als das K- und das Na-Salz. Das trockne Salz verglimmt beim Erhitzen wie Zunder und hinterläßt UO_3 und UO_2. Ll. in W. Die Lsg. wird von den meisten Metallsalzen gefällt. KOH oder NaOH scheiden daraus Alkaliuranat ab, während Peruranat gelöst bleibt. Fairley. — Für die Annahme der Zus. $(NH_4)_2O_2(UO_4)_2.8H_2O$ muß man die Existenz von $(NH_4)_2O_2$ zulassen. [Vgl. ds. Handb. I, **1**, 228]. Melikoff u. Pissarjewsky. — Gef. (Mittel) 4.18% NH_4, 59.01 U, 5.8 O (ber. 4.39, 58.54. 5.85). Fairley.

Eine Lsg., welche die Komponenten im Verhältnis der Formel $(NH_4)_2UO_3$ enthält, hat nach Mazzucchelli u. Barbero (*Atti dei Linc.* [5] **15**, II, 41; *C.-B.* **1906** II, 745) gegen 0.1 n. KCl die Potentiale:

Elektrode aus	Pt (groß)	Pt (klein)	Au
nach 1 Stde.	−0.557	−0.540	−0.529
„ 3 Stdn.	−0.530	−0.534	−0.509
„ 15 Stdn.	−0.501	−0.501	−0.427

G. *Hydroxylaminuranate.* a) $(NH_3OH)_2UO_4$. α) *Wasserfrei.* — Aus b) durch Erhitzen mit Glycerin bei 100° unter Entw. eines gleichmäßigen Stromes von NH_3. Nach 35 Min. keine Gasentw. mehr sichtbar. Die Farbe geht von Hellgelb in Goldgelb über. Waschen mit A. und Ae. — Goldgelb. Amorph. Versprüht lebhaft beim Erhitzen. Scheidet aus Fehling'scher Lsg. viel Cu_2O ab. — Gef. 65.4% U, 6.9 N (ber. 64.5, 7.5). K. A. Hofmann (*Z. anorg. Chem.* **15**, 75; *J. B.* **1897**, 899).

β) *Mit 1 Mol. H_2O.* — 1. Durch Einw. von H_2O bei Zimmertemp. auf b) nach mehreren Stunden. — 2. Man zers. b) mit h. W., wobei sich ein grünbrauner flockiger Nd. (wahrscheinlich wasserhaltiges Uranouranioxyd) abscheidet, und sich NH_3 und etwas N entwickelt. Aus dem gelben Filtrat nach einigen Stunden. — 3. Aus 1 Mol. b) durch Essigsäure. — 4. Durch Digerieren von Uransäure oder Uranylnitrat mit wss. Hydroxylamin-Lsg. in starkem Überschuß. Selbst bei stark überschüssiger und konz. Hydroxylamin-Lsg. entsteht keine stickstoffreichere Verb., sodaß also die Fähigkeit, sich an Hydroxylaminuranat anzulagern, wohl dem NH_3 und H_2O, nicht aber dem Hydroxylamin zukommt. K. A. Hofmann. — 5. Am schnellsten, wenn man zu den orangegelben Fällungen, die Alkalien in Uranylsalz-Lsgg. hervorrufen, ohne zu filtrieren, Hydroxylaminchlorhydrat bis zur schwach sauren Rk. hinzufügt. Die Ndd. ändern daraufhin sofort ihre Farbe und setzen sich nach kurzer Zeit als Kristallpulver zu Boden. Kohlschütter u. Vogdt (*Ber.* **38**, 1419; *C.-B.* **1905** I, 1364). Man versetzt die Lsg. von 50 g $(UO_2)(NO_3)_2,6H_2O$ in 200 bis 300 ccm W. unter Umrühren so lange mit verd. NH_3, bis sämtliches U als Ammoniumuranat gefällt ist, fügt eine Lsg. von 14 bis 15 g $NH_2OH.HCl$ in 50 ccm W. zu, rührt kurze Zeit um, saugt nach ½ Std. ab, wäscht zweimal mit A. und Ae. und läßt über Nacht auf Fließpapier liegen. Neben der Verb. a, β) wird stets mehr oder weniger eines dunklen Prod. erhalten, dessen Menge beim Stehen stark zunimmt. Die Zers. tritt auch beim Kühlen während der Mischung und beim Stehenlassen des Rk.-Prod. im Dunkeln auf. H. Gubler (*Beiträge zur Kenntnis des Hydroxylamins, Dissert., Bern (Basel)* **1908**, 11). — 6. Man setzt zu der wss. Lsg. von etwas mehr als der ber. Menge von $NH_2OH.HCl$ verd. HCl, fügt wss. $(UO_2)(NO_3)_2$ hinzu, rührt tüchtig durch, versetzt allmählich mit NaOH (sobald die überschüssige HCl neutralisiert ist, erzeugt jeder Tropfen NaOH einen gelben flockigen Nd.) bis zur beginnenden alkal. Rk., macht durch 1 bis 2 Tropfen

verd. HCl wieder schwach sauer, läßt stehen, saugt die hellgelben Kristalle, in die der anfangs flockige Nd. übergegangen ist, ab, wäscht zweimal mit wenig A. und Ae. und trocknet. Ausbeute 91.2% der ber. Gubler (a. a. O., 13). — Prächtig gelbe stark doppelbrechende lang gestreckte Platten, die an beiden Enden unter einem Winkel von 126° zugespitzt sind. Die Auslöschung fällt mit der Längsrichtung der Kristalle zusammen. Hofmann. Gute gelbgrüne Kristalle. Kohlschütter u. Vogdt. Nach (5) beim Stehen zers. [vgl. oben], nach (6) in mehreren Tagen nicht. Gubler. Beim Erhitzen heftiges Versprühen unter B. eines grünschwarzen Pulvers. K. A. Hofmann. Beim Erhitzen auf 125° Gewichtsverlust unter Entw. von H_2O und NH_3, nach 2 Tagen konstant. Das Erhitzungsprod., dessen U-Gehalt (76%) keiner einfachen Formel entspricht, ist momentan l. in verd. Säuren unter lebhafter Entw. von N und N_2O. Beim Erhitzen hat sich nämlich das NH_2OH, vielleicht unter dem katalytischen Einfluß des UO_3, in H_2O, NH_3, N_2 und N_2O zers., wovon nur die ersten beiden entwichen sind, während die letzten beiden in fester Lsg. festgehalten werden. Beim Erhitzen auf 300° in der Luftleere wird das Gas abgegeben, aber nicht nach einem einfachen Gesetz. Kohlschütter u. Vogdt. Vgl. hierzu auch: Friedheim (*Ber.* **38**, 2352; *C.-B.* **1905** II, 536); Kohlschütter u. Vogdt (*Ber.* **38**, 2992; *C.-B.* **1905** II, 1413); Kohlschütter u. Hofmann (*Ann.* **307**, (1899) 321). Wird unter 100° bei Ausschluß von O nicht zers. Tritt O zu oder wird in einem Gasstrome, der O enthält, erhitzt, so bleibt wasserhaltige Uransäure zurück, und das NH_2OH entweicht völlig unter quantitativem Zerfall bei Aufnahme von O in H_2O und gleiche Vol. von N und N_2O. Steigt in letzterem Falle die Temp. über 100°, so tritt neben der erwähnten Zers. eine in H_2O, NH_3 und das Erhitzungs-Prod. von Kohlschütter und Vogdt auf, aus dem bei Ggw. von W.-Dampf N und N_2O frei werden. Werden die W.-Dämpfe sofort entfernt, und ist der Gasstrom frei von O, so entstehen neben dem Erhitzungs-Prod. H_2O, NH_3 und etwas H. Dieselbe Zers. tritt in der Luftleere ein (am vorteilhaftesten zur Darst. des Erhitzungs-Prod.). Aus dem Erhitzungs-Prod., das wahrscheinlich eine Verb. und nicht eine feste Lsg. ist, machen W. oder verd. Säuren N und NO_2 im Verhältnis 1 : 2 Vol. frei. Gubler (a. a. O., 78). — Scheidet aus Fehling'scher Lsg. viel Cu_2O aus. K. A. Hofmann.

	Berechnet	K. A. Hofmann Gefunden			
		nach (1)	(2)	(3)	(4)
N	7.17	7.29	7.18		7.21
NH_3*	0.0	1.21	1.34		
U	61.54	61.08	61.24	60.82	61.20

* 1 g-Mol. Hydroxylamin liefert bei der Dest. mit verd. NaOH etwa 6 g NH_3. Hofmann.

	Berechnet	Gubler Gefunden (5)	
NH_2OH	16.99	16.81	16.75
U	61.39	62.24	61.51

b) *Mit Ammoniak.* $(NH_3OH)_2UO_4,2NH_3$. — 20 g $(UO_2)(NO_3)_2,6H_2O$ werden mit 10 g $NH_3OH.HCl$ in wenig W. gelöst und mit 100 ccm 7%ig. wss. NH_3 versetzt. Es fällt zunächst Ammoniumuranat und löst sich für einige Augenblicke teilweise wieder auf. Nach 10 Minuten ist alles in ein kanariengelbes kristallinisches Pulver übergegangen. Filtriert man sofort nach Zusatz des NH_3 durch ein schwach erwärmtes Filter, so kristallisiert aus der goldfarbigen Lsg. die Verb. in wenigen Minuten. Auch ohne Filtration völlig rein. Nach einigen Stunden ist fast sämtliches U im Nd. Man wäscht mit NH_3-haltigem W., A. und Ae. und läßt diesen bei gewöhnlicher Temp. abdunsten. Ausbeute 14.8 g (ber. 16.0). — Glänzend kanariengelb, kristallinisch; u. Mk. Täfelchen von rhombischem Umriß, die nach den Diagonalen gerade Auslöschung zeigen. Bei Zimmer-Temp. mehrere Wochen beständig. Bei 70° entweicht das NH_3. Hält man größere Mengen mehrere Stunden bei dieser

Temp., so verpuffen sie unter Verstäubung eines grünschwarzen Pulvers, wahrscheinlich U_3O_8. In der Schmp.-Kapillaren bei 178° bis 180° Verpuffung. Bei allmählichem Erhitzen der trocknen Verb. bis auf 120° hinterbleibt reine H_2UO_4 unter Verlust von NH_3 und Hydroxylamin (Gewichtsverlust 24.1 bzw. 24.7 %, ber. 24.6). Digerieren mit W. spaltet NH_3 ab [vgl. $(NH_4O)_2UO_4,H_2O$) S. 1085)]. Reduziert Fehling'sche Lsg. bei gewöhnlicher Temp. — Beim Kochen mit verd. NaOH keine Reduktion der Uransäure. — NH_3 ist nur lose gebunden und nicht zwischen NH_3OH und UO_4 gelagert. Das am O sitzende H-At. des NH_3OH hat Säurecharakter. Der N des $(NH_4O)_2UO_4$ geht bei der Vereinigung mit NH_3 in die 5-wertige Form über. Die Konstitution ist danach: $U\begin{cases} O_2 \\ O-\overset{H_3}{N}-O-NH_4 \\ O-\underset{H_3}{N}-O-NH_4 \end{cases}$. K. A. Hofmann (a. a. O. und *Z. anorg. Chem.* **16**, 463; *C.-B.* **1898** I, 1260).

	Berechnet	K. A. Hofmann Gefunden			
U	59.11	58.72	58.92	58.95	59.30
N	13.79		13.99		

Cl und HNO_3 fehlen. Gef. 2 Mol. NH_3OH und 2 Mol. NH_3. Hofmann.

Uran und Schwefel.

I. Uransulfide. a) US. *Uranmonosulfid.* — Durch allmähliches Erhitzen von U_2S_3 in reinem trockenen H auf Rotglut während 30 bis 70 Stunden. — Schwarz, amorph, pulverig. Verglimmt bei gelindem Erwärmen auf dem Platinblech. Verhalten gegen Säuren ähnlich wie bei U_2S_3. Alibegoff (*Ann.* **233**, 117; *J. B.* **1886**, 438).

		Alibegoff			
U	88.23		87.92	87.83	87.5
S	11.77	12.62	10.67	9.44	
US	100.00				

b) U_2S_3. *Uransesquisulfid.* — Durch Erhitzen von UBr_3 im H_2S-Strome. Während und nach der Darst. muß jede Spur von Luft ferngehalten werden. Das UBr_3 muß von jeder Spur Oxybromid frei sein. Beim Vers., die Verb. durch Reduktion von Urandisulfid mit H zu erhalten, geht die Reduktion über das Sesquisulfid hinaus. [Vgl. a).] — Grauschwarz, von der nadelförmigen kristallinischen Form des UBr_3; zerrieben schwarzes Pulver. An der Luft Zers. unter Entw. von H_2S. Entzündet sich beim Erwärmen auf dem Platinblech und geht in U_3O_8 über. Verd. und konz. HCl, verd. HNO_3 sind fast ohne Einw. Bromsalzsäure greift wenig an. Reine rauchende HNO_3 oxydiert unter Feuererscheinung, Königswasser ruhig. Alibegoff.

		Alibegoff		
U	83.33		83.22	83.50
S	16.67	16.60	16.04	
U_2S_3	100.00			

c) US_2. *Urandisulfid.* α) *Wasserfrei.* — 1. U vereinigt sich mit S etwa bei dessen Siedepunkt unter Feuererscheinung. Peligot. — 2. H_2S zers. bei Rotglut UCl_4 leicht und ohne Feuererscheinung, unter Entw. von HCl. Die Zers. wird am besten in demselben Rohr vorgenommen, in dem das UCl_4 dargestellt wurde. Das US_2 läßt sich leicht von der im Überschuß angewandten Kohle trennen, weil UCl_4 vor die Kohle sublimiert. H. Hermann (*Uranverbb., Göttingen* **1861**, 18; *J. B.*

1861, 258). — 3. Durch Erhitzen von Na_2UCl_6, das dem UCl_4 wegen der geringeren Flüchtigkeit vorzuziehen ist, in H_2S oder besser, da dieser nur mit größter Mühe vollkommen trocken, wie für die Rk. notwendig, erhältlich ist, in H, der S-Dämpfe mitführt. Der H streicht in der Porzellanröhre, die zur Rk. dient, in ihrem durch Strahlung schwach erwärmten Teil zunächst über ein Schiffchen mit S, dann erst über das stärker erhitzte Na_2UCl_6. [Genaues über die Apparatur im Original.] Die Rk. beginnt gegen 500° und verläuft um so besser, je höher die Temp. ist. Um gute ausgebildete Kristalle zu erhalten, erhitzt man das Na_2UCl_6 (im Mermet-Ofen) bis nahe zur Verflüchtigungs-Temp. Nach dem Erkalten laugt man den Inhalt des Schiffchens sofort und sehr schnell mit k. luftfreiem W. aus, wobei US_2 zurückbleibt. — 4. Durch doppelte Umsetzung der Sulfide von Mg, Al, Sb, Sn. am besten des SnS, mit einem Überschuß von Na_2UCl_6, in einem überaus langsamen Strom von trockenem H. Andernfalls Verunreinigung durch etwas U_2S_3. Nur durch unwägbare Mengen der fremden Metalle verunreinigt. Arbeitet man nicht bei vollständigem Luftabschluß, so erhält man immer Prodd., die sich dem UO_2S von Milbauer [vgl. dieses] in ihrer Zus. nähern. Ihr Aussehen ist dem von US_2 ziemlich ähnlich, immer weniger kristallinisch. A. Colani (*Compt. rend.* **137**, 382; *C.-B.* **1903** II, 707; *Ann. Chim. Phys.* [8] **12**, (1907) 59).

Nach (2) dunkelbleigrau, fast schwarz und amorph. Bei Weißglut deutliche Kristallflittern (anscheinend vierseitige Säulen); auch, wenn das amorphe Pulver unter einer Boraxdecke starker Weißglut ausgesetzt wird. Hermann. Nach (3) und (4) kristallinisches Pulver, schwarz bis eisengrau, metallglänzend. A. Colani. Tetragonal. Metallglänzende Täfelchen von c{001}, o{111}, selten a{101}. a : c = 1 : 0.6152. (111) : (001) = *41°1′; (111) : (1$\bar{1}$1) = 55°18′. De Schulten (*Privatmitteilung*) bei Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1906**, I, 158). Dieselbe Messung findet sich auch bei Colani (*Ann. Chim. Phys.* [8] **12**, (1907) 59). — Gibt beim Reiben einen grauen metallischen Strich, beim Zerreiben im Mörser Geruch nach H_2S. Feuchte Luft oxydiert, obwohl sehr langsam, unter Entw. von H_2S zu schmutzig gelbem basischem Uranylsulfat. Beim Erhitzen an der Luft unter Entw. von SO_2 B. von U_3O_8. Hermann. Nicht zersetzlich und nicht schmelzbar gegen 1000° bis 1100°. Brennt beim Erhitzen an der Luft; unter B. schöner Funken, wenn man es in die Flamme wirft. Colani. Chlor zers. heftig, doch ohne Feuererscheinung. Hermann. — H_2O reagiert langsam in der Kälte, aber nicht sofort, wodurch es möglich ist, das US_2 vom Na_2UCl_6 zu trennen. Indes ist die Rk. genügend, um ein Trocknen des US_2 in der Luftleere zu verbieten. Nach einigen Stunden würde die H_2SO_4 von einem leichten von der Zers. des US_2 herrührenden Schleier von S bedeckt sein. H_2O-Dampf zers. energisch bei Rotglut unter B. von UO_2, H_2S und Schwefel. Colani. — HNO_3 oxydiert zu Uranylsulfat, Hermann; heftig unter B. von Uranylnitrat, H_2SO_4 und Schwefel. Colani. Verd. k. und sd. HCl ist fast ohne Einw., konz. löst schon in der Kälte ohne Abscheidung von S zu UCl_4. Hermann. Verd. HCl greift sehr langsam, konz. schneller, besonders beim Erwärmen an. Colani. — Über die geringe Abänderung der Phosphoreszenz von CaS, das aus Hypopusmuscheln gewonnen ist, durch Zusatz von $^1/_{1000}$ US_2: Verneuil (*Compt. rend.* **103**, (1886) 600; *Bull. soc. chim.* [2] **46**, (1886) 302).

		Berechnet von					
		Hermann	Colani	Hermann		Colani	
U	240	78.95	78.8	78.91	78.89	78.4	78.5
2S	64	21.05	21.1	20.97	20.99	21.0	21.3
US_2	304	100.00	99.9	99.88	99.88	99.4	99.8

β) *Wasserhaltig* (?). — Wss. UCl_4 erzeugt beim Eintropfen in überschüssiges Ammoniumsulfid unter Entw. von H_2S einen schwärzlichen Nd., der beim Waschen oberflächlich grau wird und sich wie ein Gemenge von Uranihydroxyd und S verhält. Rammelsberg.

II. Uran, Schwefel und Sauerstoff. A. *Uranoxysulfide.* a) $UO_2,2US_2$. *Uranooxysulfid.* — Von H. Rose (*Gilb.* **73**, (1823) 139) zuerst dargestellt, aber für UO_2 gehalten; Natur von H. Hermann zuerst erkannt. — Durch Glühen von U_3O_8, H. Rose, Hermann, UO_2 oder Ammoniumuranat in CS_2-Dampf; UO_2 liefert bei Rotglut und bei Weißglut dieselbe Verb. Hermann. In letzterem Falle scheiden sich außerdem C und S ab. Nach dem Erkalten im CS_2-Dampf ist dieser durch trockenes CO_2 auszutreiben. Man erhält durch Glühen von U_3O_8 in H_2S Uranooxyd neben sehr wenig US_2, Arfvedson; nur UO_2 durch Glühen des UO_2 oder des U_3O_8 mit S, Lecanu, Ebelmen, oder mit S und NH_4Cl; durch Glühen des UO_2, des U_3O_8 oder des UO_3 in mit trocknem CO_2 gemengtem CS_2-Dampf, durch Glühen von Uranylsulfat in H oder mit K_2S_5, durch Glühen von Natriumuranat mit S und NH_4Cl. Hermann. — Gelbschwarz, H. Rose; dunkelbleigrau, fast schwarz. Hermann. Gibt einen schwarzen, H. Rose, grauen, Hermann, metallischen Strich und zeigt beim Zerreiben im Mörser deutlichen Schwefelwasserstoffgeruch. Hermann. — Verbrennt an der Luft mit Schwefelflamme zu U_3O_8. H. Rose. — Wird wenig von (verd.) HCl angegriffen, Berzelius, ll. in konzentrierter ohne Schwefelabscheidung zu UCl_4. Hermann. HNO_3 löst schon in der Kälte unter Abscheidung von Schwefel, Berzelius; rauchende HNO_3 zers. unter Feuererscheinung. In einem Gemenge von $KClO_3$ und HCl entzündet sich das Pulver. Von frisch bereitetem Chlorwasser wird es ohne Feuererscheinung langsam oxydiert. Hermann.

			Hermann		
3U	720	81.82	83.3	81.33	81.84
2O	32	3.64			
4S	128	14.54	13.7	14.67	14.50
$U_3O_2S_4$	880	100.00			

b) UO_2S. *Uranylsulfid.* — [Vgl. S. 1075]. — α) *Rein.* — 1. Werden 10 g nicht umkrist., allmählich geschm. feuchtes KSCN mit 2 g eines Gemenges von Uranoxyden, wie sie durch Glühen von Uranylacetat gewonnen werden, $^1/_2$ Stunde über einem gewöhnlichen Bunsenbrenner geschmolzen, so ist keine Rk. bemerkbar. In der Muffel werden durch $^1/_2$-stündiges starkes Erhitzen und Auslaugen mit W. sehr schöne Kristalle der Verb. gewonnen. So nur zweimal erhalten. — 2. Durch heftiges Erhitzen (im Rössler'schen Ofen) eines Gemenges von 12 T. KSCN, das zweimal aus A. umkrist., in der Luftleere getrocknet und umgeschmolzen ist, 3 T. durch Glühen von Uranylacetat dargestellter Uranoxyde und 5 T. Schwefelblumen. — Schwarz schillernde nadelförmige Kristalle. Nach Slavik tetragonal, zur Messung zu klein. Oxydiert sich schnell mit HNO_3 und Königswasser. Milbauer (*Z. anorg. Chem.* **42**, (1904) 433).

		nach	(1)	Milbauer	(2)	
U	78.92	78.55	78.93	78.62		78.85
O	10.54					
S	10.54	10.71	10.74	9.18	10.53	10.01
(SiO_2				1.00		0.46)
UO_2S	100.00					

β) *Unrein.* — Wird aus wss. oder alkoh. Uranylsalz-Lsgg. durch Ammoniumsulfid niedergeschlagen. — Der in wss. Lsg. erzeugte Nd. wird beim Auswaschen mit luftfreiem W. zu schwefelfreiem UO_2, Hermann, beim Auswaschen an der Luft rasch zu gelbem $UO_2(OH)_2$. Remelé. Der aus alkoh. Lsg. gefällte braune Nd. kann mit verd. A. auch bei Luftzutritt ohne Zers. gewaschen werden. Nach dem Trocknen in der Luftleere neben KOH enthält er 89.3% UO_2S, 18% H_2O und 1.7% Ammoniumsulfid, welches nicht ausgewaschen werden kann, aber an der Luft allmählich entweicht, wobei dann auch UO_2S unter B. von $UO_2(OH)_2$ sich allmählich zu zers. scheint. — Oxydiert sich an der Luft bei 180° bis 240° zu

U_3O_8. Reines W. löst etwas mit brauner Farbe; die Lsg. entfärbt sich an der Luft unter Abscheidung von $UO_2(OH)_2$ oder Ammoniumuranat. Auch verd., nicht aber abs. A. löst etwas; die braune Lsg. wird bei mehrstündigem Kochen grün, beim Erkalten wieder braun. Konz. HCl löst bei Luftabschluß mit grüner Farbe unter Abscheidung von S zu UCl_4. Auch verd. Säuren lösen sehr leicht, scheiden $^2/_3$ bis $^3/_4$ des S ab und entwickeln wenig H_2S. Alkalihydroxyde zers. unter B. von Alkaliuranat. Remelé (*Compt. rend.* **58**, 716; *J. B.* **1864**, 234; *Pogg.* **124**, (1865) 114). — Aus wss. Lsg. gefälltes UO_2S löst sich in wss. SO_2 zur gelben Fl., die beim Kochen das meiste U abscheidet. Berthier (*Ann. Chim. Phys.* **50**, (1832) 369). Frisch gefälltes UO_2S wird beim Einleiten von SO_2 zu einer schwarzen, durch k. HCl schwer angreifbaren M., ohne Zweifel Uranooxyd. Remelé (*Pogg.* **125**, (1865) 245).

Mit den Sulfiden des K, Na und Ba scheint UO_2S sehr unbeständige Verbb. zu bilden; vielleicht ist der durch Ammoniumsulfid in normalen wss. Uranylsalzen erzeugte Nd. sogleich nach der Fällung die entsprechende Ammonium-Verb. Remelé. Aus wss. Uranylsalz-Lsg. gefälltes UO_2S löst sich in überschüssigem Ammoniumsulfid mit dunkelbrauner Farbe, Berzelius; mit fast schwarzer Farbe, jedoch nur dann, wenn nicht zu viel Ammoniumpolysulfid zugegen ist. Diese Lsg. ist sehr beständig. Besonders das frisch gefällte UO_2S wird durch Erwärmen mit überschüssigem Ammoniumsulfid auf 40° bis 50° schnell und vollständig in ein leicht filtrierbares Gemenge von UO_2 und S verwandelt; bei Ggw. kleiner Mengen fremder Metallsulfide ist es beständiger, auch wird dann U völlig gefällt. Das aus alkoh. Lsg. gefällte UO_2S wird weder durch Kochen mit überschüssigem Ammoniumsulfid zers., noch rötet es sich beim Stehen unter (k.) Ammoniumsulfid. Remelé. — Die Ursache der lösenden Wrkg. des Ammoniumsulfids ist sein Gehalt an CO_2. Enthält das fällende Ammoniumsulfid kein oder zu wenig Thiosulfat, so geht das Uranylsulfid nach und nach in Prodd. über, die immer mehr Uranooxyd und weniger S enthalten. Zimmermann (*Ann.* **204**, (1880) 204). — UO_2S ist vielleicht im *Uranrot* [siehe U, S und N] enthalten.

B. *Uransulfite.* — SO_2 bildet mit vierwertigem Uran beständige Verbb. Kohlschütter u. Rossi (*Ber.* **34**, 1472; *C.-B.* **1901** II, 190).

a) *Uranosulfite.* α) *Basisch.* $UOSO_3,2H_2O$. *Bzw.* $U(OH)_2SO_3,H_2O$. — 1. Gesättigte Lsg. von Na_2SO_3 gibt mit wss. UCl_4-Lsg. unter Freiwerden von SO_2 einen graugrünen Nd., der über H_2SO_4 getrocknet wird. Das Filtrat enthält, wenn Na_2SO_3 vorwaltet, noch etwas von diesem Salze mit grüner Farbe gelöst, welches bei längerem Stehen und Entweichen des SO_2 niederfällt. Rammelsberg. — 2. Beim Kochen der unter β) erwähnten Lsg. Brunck (*Ann.* **336**, (1904) 281; *C.-B.* **1905**, I, 10). — Verliert beim Erhitzen W. und SO_2 und hinterläßt UO_2, oder bei Luftzutritt U_3O_8. Ll. in Säuren. Rammelsberg. — Unl. in W., ll. in wss. SO_2. Röhrig (*J. prakt. Chem.* [2] **37**, (1888) 239).

			Rammelsberg	Röhrig	
UO_2	272	73.12	72.03	72.98	72.85
SO_2	64	17.20	16.60	17.09	
$2H_2O$	36	9.68		9.93	
$UO_2,SO_2,2H_2O$	372	100.00		100.00	

β) *Normal* [?]. — Uranylsalze geben mit $NaHSO_3$ einen rotbraunen Nd., der sich in überschüssigem $NaHSO_3$ unter Übergang in Uranosulfit löst. Brunck.

b) *Uranylsulfite.* α) *Von zweifelhafter Zusammensetzung.* — Das von Berthier durch Kochen der Lsg. von Ammoniumuranylkarbonat in wss. SO_2 oder eines Uranylsalzes mit Ammoniumsulfit erhaltene gelbe körnige (kristallinische, Remelé) Pulver ist nach Muspratt (*Ann.* **50**, (1844) 259) normales, nach Girard (*Compt. rend.* **34**, 22; *J. B.* **1852**, 376) basisches Uranylsulfit; nach Remelé (*Pogg.* **125**, 238; *J. B.* **1865**, 224), der darin 2.28% $(NH_4)_2O$, 78.66 UO_3, 11.96 SO_3 fand, normales mit Ammoniumuranat verunreinigtes Uranylsulfit; nach Schneller (*Ann.* **144**, 239; *J. B.* **1867**, 248) wahrscheinlich Ammoniumuranylsulfit. — Verflüssigtes SO_2 wirkt auf Uranylhydroxyd nicht. Girard.

β) *Basisch.* $3UO_2(OH)_2.5(UO_2)SO_3.10H_2O$. — Durch Zusammengießen der h. n. Lsgg. von $(UO_2)(NO_3)_2$ und Na_2SO_3. Man wäscht mit A., da der Nd. mit h. W. so stark aufquillt, daß der ganze Gefäßinhalt zur Gallerte wird. — Orangefarbig. Seubert u. Elten (*Z. anorg. Chem.* **4**, 79; *J. B.* **1893**, 312).

			Seubert u. Elten		
8U	1910.4	67.12	67.22	67.17	
$8SO_3$	399.3	14.03	14.04	13.95	13.90
26H	26.00	0.91			
32O	510.72	17.94			
$3UO_2(OH)_2.5UO_2SO_3.10H_2O$	2846.42	100.00			

γ) *Normal.* $(UO_2)SO_3$. γ¹) *Wasserfrei.* — Aus γ³) bei 105°. Kohlschütter (*Ann.* **311**, (1900) 1).

	Berechnet	Kohlschütter Gefunden	
U	68.18	68.13	68.09
S	9.09	9.08	9.28

γ²) *Mit 2¾ Mol. H_2O.* — Aus der trockenen Verb. γ³) durch Erwärmen auf dem Wasserbade mit einer nicht ganz zur Lsg. hinreichenden Menge SO_2 im bedeckten Becherglase. Die anfangs grüne Fl. färbt sich dunkelgelb. An Stelle des hellgrünen fein kristallinischen Bodenkörpers erscheinen größere gelbe Kristalle, die auf Thon gebracht werden. — Goldglänzende Kristallmasse; u. Mk. große langgestreckte Prismen, beiderseits domatisch abgeschlossen, z. T. radialstrahlig angeordnet, prachtvolle Polarisationsfarben bei gerader Auslöschung. Konstitutionsformel:

$UO_2-SO_3-UO_2$
|
SO_3 SO_3 [Begründung im Original]. Kohlschütter.
|
$UO_2-SO_3-UO_2$

	Berechnet	Kohlschütter Gefunden				(Mittel)
U	59.78	60.39	60.10	59.03	59.58	60.05	59.95
S	7.97	8.19				8.12	8.15
H_2O	12.33						12.41*

* Mittel aus 8 Bestt., die zwischen 12.04 und 12.62% liegen. [Einzelzahlen im Original nicht angegeben.]

γ³) *Mit 4 Mol. H_2O. Bzw.* $(UO_2)(OH)HSO_3.3H_2O$. — 1. Man leitet durch in W. verteiltes Uranylhydroxyd von Malaguti [siehe $UO_2(OH)_2$ auf S. 1072] SO_2 und läßt die gelbe Lsg. freiwillig verdunsten. Muspratt. Girard. Bei Anwendung von Ammoniumuranat erhält man gleichzeitig Berthiers Salz [vgl. α)]. Girard. — 2. Durch Übergießen von Uranylacetat mit wss. SO_2 nach einigem Stehen. Röhrig. Durch Einleiten von SO_2 in eine Lsg. von Uranylacetat. Kohlschütter. — 3. 10 g Uranylnitrat und 2.52 g Natriumsulfit werden zu je 20 ccm gelöst, und die n. Lsgg. in der Kälte zusammengegossen. Aus dem gelben stark nach SO_2 riechenden Filtrat von dem unter Entw. von SO_2 entstehenden zitronengelben flockigen Nd., der beim Auswaschen mit W. unter Abspaltung von SO_2 kleisterartig wird, scheidet sich die Verb. am folgenden Tag aus. Im Gemenge mit wenig Hydroxyd auch erhältlich, wenn der Mischung

beider Lsgg. das gleiche Vol. A. zugesetzt, und der hellgelbe Nd. mit A. ausgewaschen wird. Bei Anwendung von $\frac{n}{10}$ Lsgg. ist die Fällung durch A. reicher an Hydroxyd. SEUBERT u. ELTEN. — 4. Beim Vers., die von SCHELLER beschriebenen Alkaliuranylsulfite darzustellen. LIENAU (*Beitr. z. Kenntnis der Uranylsalze, Dissert., Berlin* (*Leipzig*) **1898**). — Gelbe Prismen, GIRARD; zitronengelb. RÖHRIG. Stecknadelkopfgroße gelbe kugelige Aggregate mkr. Säulen. SEUBERT u. ELTEN. Mkr. gelbe lange feine weiche Nadeln von seidenartigem Glanz. LIENAU. Blaßgrün, kristallinisch, u. Mk. verfilzte M. äußerst feiner doppelbrechender Nadeln; bei freiwilliger Verdunstung der Lsgg. in wss. SO_2 büschelförmig verwachsen. KOHLSCHÜTTER. — Bei gewöhnlicher Temp. beständig. RÖHRIG. Geht beim schwachen Erhitzen (unter Luftabschluß, RÖHRIG) in UO_3, GIRARD, [bei stärkerem Erhitzen?] in ein braunes Prod., MUSPRATT, bei heftigem Glühen über dem Gebläse in U_3O_8 über. RÖHRIG. Beim Erhitzen im Toluolbade auf 105° nach einer Stunde Gewichtskonstanz unter Austritt von 3.5 Mol. H_2O. Dem Salze kommt also entweder die Formel $(UO_2)(OH)HSO_3,3H_2O$ zu, und es geht beim Erhitzen über in $(UO_2)_2O(SO_3H)_2$, oder man hat von vornherein eine Verdoppelung des Moleküls zu $(UO_2)_2O(HSO_3)_2,7H_2O$ anzunehmen. KOHLSCHÜTTER. Unl. in Wasser. KOHLSCHÜTTER. L. in wss. oder alkoh. SO_2. GIRARD; KOHLSCHÜTTER. Fällt aus diesen Lsgg. beim Kochen, GIRARD; durch Alkalisulfite in gelben Flocken. RÖHRIG.

			GIRARD	MUSPRATT		RÖHRIG		LIENAU
UO_3	288	67.92	67.4	71.72	68.12	68.03	68.24	67.69
SO_2	64	15.08	16.4	14.70	14.96		15.01	15.30
$4H_2O$	72	17.00	15.7	13.58				
$UO_3,SO_2,4H_2O$	424	100.00	99.5	100.00				

		SEUBERT u. ELTEN		KOHLSCHÜTTER	
				Berechnet	Gefunden
U	238.8	56.53	56.73	U 56.60	56.36
SO_3	79.86	18.91	19.05	S 7.55	7.65
8H	8.00	1.89			
6O	95.76	22.67			
$(UO_2)SO_3,4H_2O$	422.42	100.00			

Die von MUSPRATT gegebene Formel mit 3 Mol. H_2O ist ungenau. RÖHRIG. BERTHIERS Salz enthält [nach Abzug von 27.53 % $(NH_4)_2U_2O_7$] 2 Mol. H_2O. REMELÉ.

δ) *Sauer* [?]. — Existiert nicht. RÖHRIG. [Vgl. γ^3).] — In Lsg. besteht wahrscheinlich eine Verb. $2UO_3,3SO_2,H_2O$, die nicht isoliert werden konnte, von der aber Salze der Formel $R_2O,2UO_3,3SO_2$ dargestellt sind. [Siehe das NH_4-, K-, Na-Salz.] KOHLSCHÜTTER (*Ann.* **311**, (1900) 1).

C. *Uransulfate.* a) $UH(SO_4)_2$ (?) *oder* $U(HSO_4)_3$ (?). — Eine mit Eis gut gekühlte, durch Elektrolyse dargestellte Lsg. von UCl_3 wird in einem langen schmalen Reagenzrohre, am besten Einschlußrohre, mit eiskalter konz. H_2SO_4, die etwa mit $^1/_4$ Vol. verd. H_2SO_4 gemengt ist, versetzt. Unter starker Erwärmung und Entw. von HCl sofort reichlicher Nd. Die überstehende Fl. ist durch U grün. Man wäscht mit völlig wasserfreiem, wiederholt ausgefrorenem Eisessig. — Braune, in der Durchsicht rote Kristallblättchen. Unter der Lauge bei möglichstem Luftabschluß einige Stunden haltbar. Trocken schnell zu grünem $U(SO_4)_2$ oxydiert. W. oxydiert zu vierwertigen Verbb. unter H-Entw. Beim Kochen der grünen Lsg. Abscheidung eines amorphen basischen Sulfats. Die Analysen mußten wegen der leichten Oxydierbarkeit mit feuchtem Material angestellt werden, dem womöglich noch mechanisch H_2SO_4 anhaftete. Daher ist nur die Dreiwertigkeit des U in der Verb., nicht ihre Zus., sicher. LOEBEL (*Über Halogenverbb. des Urans, Dissert., Berlin* **1907**). ROSENHEIM u. LOEBEL (*Z. anorg. Chem.* **57**, 234; *C.-B.* **1908** I, 1150).

b) *Uranosulfate.* α) *Basisch.* α[1]) $UO_2,4UOSO_4,8H_2O$. — Durch Einw. von W. auf $U(SO_4)_2,8H_2O$ unter anderen Bedingungen wie bei α[2]). — Weniger l. in Mineralsäuren, besonders in verd. H_2SO_4, als α[2]). Oechsner de Coninck (*Bull. Acad. Belg.* **1901**, 483; *C.-B.* **1901** II, 1038).

α[2]) $UOSO_4,2H_2O$. — 1. Bleibt beim Behandeln des normalen Salzes mit viel W. ungelöst zurück. Peligot. Aus k. wss. Lsg. von $U(SO_4)_2,8H_2O$. Giolitti u. Bucci (*Gazz. chim. ital.* **35** II, 151; *C.-B.* **1905** II, 1226). — 2. Aus der Lsg. von $(UO_2)SO_4$ in schwachem A. im Sonnenlichte unter völliger Entfärbung und Geruch nach Aldehyd. Ebelmen. — 3. Man erhitzt U_3O_8 mit konz. H_2SO_4, raucht ihren Überschuß ab, löst das erhaltene Salzgemenge in W. und kocht, wobei sich α[2]) abscheidet. Es ist von der noch h. Fl. zu trennen, da es sich beim Erkalten wieder lösen würde. Ebelmen. — 4. Bei behutsamem Zusatz von NH_3 zu der Lsg. von β[3]) fällt α[2]) nieder. Wird auf dem Filter mit wenig k. W. gewaschen und (über H_2SO_4, Ebelmen) getrocknet. Rammelsberg. — Hellgrünes Pulver, bisweilen seidenglänzend. Peligot; Ebelmen. Fast unl. in Wasser. Giolitti u. Bucci. Größere Mengen von W., besonders sd., entziehen unter Schwarzfärbung wachsende Mengen H_2SO_4, aber kein Uran. Ebelmen. [Vgl. a. β[3]).]

			Ebelmen Mittel	Rammelsberg		Giolitti u. Bucci Berechnet	Giolitti u. Bucci Gefunden
UO_2	272	70.10	71.53	68.31	U	61.70	61.24
SO_3	80	20.62	19.17	19.19	SO_4	24.85	24.66
$2H_2O$	36	9.28					
$UO_2,SO_3,2H_2O$	388	100.00					

Ebelmen fand zu viel U und zu wenig Säure, weil das Salz sich schon während des Auswaschens z. T. zers. hatte. Verliert bei 220° 9.77% H_2O, enthält also 3 Mol. H_2O. Rammelsberg.

β) *Normal.* $U(SO_4)_2,xH_2O$. — Außer den beschriebenen sind wegen des Verlaufs der Abgabe von H_2O bei β[3]) Hydrate mit 3 und mit 7 Mol. H_2O anzunehmen. Giolitti u. Bucci.

β[1]) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Durch Zusatz von konz. H_2SO_4 zu der schwefelsauren Lsg. von β[2]). — Grau, nadelig. Eigenschaften wie bei β[2]). — Gef. 50.70% U, 13.71 S (ber. 51.28, 13.67). Kohlschütter (*Ber.* **34**, 3619; *C.-B.* **1901** II, 1260).

β[2]) *Mit 4 Mol. H_2O.* 1. *Monouranosulfat.* — 1. Man löst U_3O_8 in einem Überschuß von h. konz. H_2SO_4, verdünnt mit W. und läßt in der Luftleere verdunsten. Nur bei sehr überschüssiger Säure schießt β[2]) an (vgl. α[2])); die Mutterlauge enthielt viel $(UO_2)SO_4$. — 2. Weit leichter zu erhalten, wenn man die nach (1) erhaltene wss. Lsg. mit wenig A. mischt und in einer verschlossenen Flasche dem Sonnenlichte aussetzt. Man gießt die nach Aldehyd riechende Fl. (welche beim Abdampfen und Erkalten noch mehr β[2]) liefert) von den Kristallen ab und trocknet diese auf Fließpapier an der Luft. Ebelmen. — 3. Durch Verreiben von Uranooxalat mit konz. H_2SO_4 und Eingießen des erhaltenen Breies in A., Waschen mit A. und Ae. Kohlschütter. — 4. Aus 1 g $(UO_2)SO_4$ durch 12 g W., 6 g A. und 3.12, 3.45 oder 4.68 g H_2SO_4, bzw. 6 g 95%ig. A. und 0.9 g H_2SO_4 im direkten Sonnenlicht. Giolitti u. Bucci (*Gazz. chim. ital.* **35** II, 151; *C.-B.* **1905** II, 1226). — 5. Man fügt zu 5 bis 10%ig. Lsg. von $(UO_2)SO_4$, die keinen Überschuß von Säure enthält, in kleinen Portionen $NaHSO_3$ als Pulver oder in konz. Lsg. (wodurch Grünfärbung erfolgt), bis ein Nd. erscheint, den man in einigen Tropfen H_2SO_4 löst, fällt die schön grüne Lsg. mit dem gleichen Volum 90%igen A., wäscht mit alkoholhaltigem W., löst in verd. H_2SO_4 und verdampft bei mäßiger Wärme. Ausbeute bis über 60%.

Aloy u. Auber (*Bull. soc. chim.* [4] **1**, 569; *C.-B.* **1907** II, 883). — Luftbeständige tiefgrüne Kristalle. Ebelmen. Rhombisch bipyramidal. Tafelförmige Kristalle nach b{010}, mit p{111}, r{101}, k{021}, n{120}, selten a{100}. a : b : c = 0.7563 : 1 : 0.3805. (111) : (1$\bar{1}$1) = *38°07′; (111) : ($\bar{1}$11) = *51°09′; (120) : (010) = 33°28′; (101) : ($\bar{1}$01) = 54°21′; (021) : (0$\bar{2}$1) = 75°40′. Isomorph mit dem entsprechenden Thoriumsulfat. Hillebrand u. Melville (*Am. Chem. J.* **14**, 17; *Chem. N.* **65**, 230; *J. B.* **1892**, 21). Vgl. a. P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 477). Fast weißes Pulver. Kohlschütter. Hellgrün. Verliert über H_2SO_4 bei einem Druck von 19 bis 20 mm Hg schnell 1 Mol. H_2O, den Rest sehr langsam. Giolitti u. Bucci. Gibt beim Erhitzen an der Luft SO_3 ab und verwandelt sich in normales Uranylsulfat. Hinterläßt beim Glühen in H schwefelfreies UO_2. Wasser wird milchig, sauer und zersetzt unter B. von α). An der Luft absorbiert diese Fl. schnell Sauerstoff und löst dann das abgeschiedene Salz wieder mit gelber Farbe. Ebelmen. Ll. für einen Augenblick in W., um gleich darauf zersetzt auszufallen. Kohlschütter. Ähnelt β[3]), durch W. noch leichter hydrolysiert. Giolitti u. Bucci. L. in verd. H_2SO_4 und besonders in verd. HCl, aber swl. in den konz. Säuren. Ebelmen. Ll. in verd. H_2SO_4. In dieser Lsg. leicht oxydabel. Beim Eindampfen Abscheidung feiner Nadeln, die, auf Thon gebracht, eine asbestartige nicht einheitliche M. darstellen. Kohlschütter.

2. *Diuranosulfat.* $U_2(SO_4)_4,8H_2O$. — Aus der Lsg. der nach (3) dargestellten Verb. 1) in verd. H_2SO_4 durch Eindampfen. — Wird von W. ohne vorherige Lsg. langsam zersetzt. Unl. in verd. H_2SO_4. Beim längeren Kochen geht nur Uranylsulfat in Lsg. Auf Grund des verschiedenen Verhaltens, und da diese Verb. sich nur dann bildet, wenn vorausgehend Gelegenheit zur B. des in Lsg. anzunehmenden sauren Sulfats gegeben ist, wird die doppelte Formel angenommen. Kohlschütter. — Aus der Lsg. von 1) in verd. H_2SO_4 ließen sich entgegen Kohlschütter durch Verdunsten bei 25° nicht dunkelgrüne Kristalle von 2) erhalten, es schied sich immer die hellgrüne Verb. 1) ab. Giolitti u. Bucci.

			Ebelmen Mittel	Hillebrand
UO_2	272	53.97	53.02	53.99
$2SO_3$	160	31.74	31.85	31.94
$4H_2O$	72	14.29		14.13
$U(SO_4)_2,4H_2O$	504	100.00		100.06

	Berechnet	Kohlschütter (1) Gefunden	(2)		Berechnet	Giolitti u. Bucci Gefunden	
U	47.62	47.32	47.98	U	47.45	47.16	47.00
S	12.70	13.11	12.86	SO_4	38.22	38.75	38.63

Mol.-Verhältnis $UO_2 : SO_3 : H_2O = 1.00 : 2.00 : 3.94$. Hillebrand.

β[3]) *Mit 8 Mol. H_2O.* — Vgl. a. β[4]). — 1. Am besten durch Einw. des Lichtes auf eine Lsg. von $(UO_2)SO_4$ in A. nach Hinzugabe von etwas H_2SO_4. Orloff (*J. russ. phys. Ges.* **34**, 381; *C.-B.* **1902** II, 100). Aus 1 g $(UO_2)SO_4$, 4 g W., 2 g 95%ig. A. und 0.863 g H_2SO_4 — die Menge der letzteren kann unter sonst gleichen Umständen erhöht werden — beim mehrstündigen Stehen im direkten Sonnenlicht. Giolitti u. Bucci. — 2. Man behandelt Uranylsulfat oder einfacher das (durch Erhitzen eines Uranylsalzes einer flüchtigen Säure erhaltene) U_3O_8 mit A. und einem Überschuß von konz. H_2SO_4, rührt die M., die immer grüner wird, fügt, wenn nötig, noch A. und H_2SO_4 zu, verjagt, sobald die Umwandlung (in 2 oder 3 Stunden) vollständig ist, den größten Teil der überschüssigen H_2SO_4, läßt erkalten, löst in W., das etwas H_2SO_4 enthält, filtriert von etwas kohliger M. und nicht angegriffenem U_3O_8 ab, fällt durch A.

(bei richtig geleiteter Operation enthält die Fl. nur noch sehr wenig $(UO_2)SO_4$), bringt das $U(SO_4)_2$ aufs Filter, entwässert bei 200° (da sonst die Verb. nur langsam l. ist), löst in H_2SO_4 enthaltendem W. und kristallisiert bei gewöhnlicher Temp. über H_2SO_4. G. Wyrouboff (*Bull. soc. franç. minér.* **32**, (1909) 342).

Grüne luftbeständige Säulen. De la Provostaye (*Ann. Chim. Phys.* [3] **5**, (1842) 48). Tiefgrüne Kristalle. Giolitti u. Bucci. Sehr luftbeständige (beständiger als β^4)) mit $Th(SO_4)_2,8H_2O$ isomorphe Kristalle. Monoklin prismatisch; $a:b:c = 0.7190:1:0.5697$; $\beta = 93°24'$. Beobachtete Formen: m{110}, b{010}, c{001}. o{111}, q{021}, x{$\bar{2}$21}. $(110):(1\bar{1}0) = *71°20'$; $(001):(110) = *78°14'$; $(001):(111) = *42°56'$; $(001):(\bar{2}21) = 65°4'$; $(111):(1\bar{1}1) = 46°52'$; $(\bar{2}21):(\bar{2}\bar{2}1) = 63°56'$; $(001):(021) = 48°41'$. Ebene der optischen Achsen {010}. Erste Bisectrix positiv. Wyrouboff. Von de la Provostaye für rhombisch gehalten. Ältere Messungen von ihm. Lage und Intensität der Banden des Absorptionsspektrums: Becquerel (*Compt. rend.* **101**, (1885) 1254). — Verliert im Exsikkator erst in 60 Stunden etwa 1 Mol. H_2O, bei einem Druck von 19 bis 20 mm Hg in 31 Stunden 4 Mol. Giolitti u. Bucci. Geht unter Luftabschluß beim langsamen Erhitzen unter 90° in β^2) über, gegen 300° hinterbleibt wasserfreies $U(SO_4)_2$, beim Glühen zunächst $(UO_2)SO_4$, schließlich U_3O_8. Verliert im Wassertrockenofen bei 100° 19.12% = 6 Mol. H_2O in 8 Stunden, in den folgenden 8 Stunden nur 0.52%. Giolitti u. Bucci. Verliert bei 120° 6½ Mol. H_2O (gef. 20.02%, ber. 20.31), bei 200° 7½ Mol. (gef. 23.60%, ber. 23.312), zersetzt sich teilweise bei völliger Entwässerung. Wyrouboff.

Viel W. zersetzt in sich abscheidendes Salz α^2) und in eine grüne saure Lsg. Peligot. Bei der Behandlung mit W. hinterbleibt α^2) [oder α^1), Oechsner de Coninck] [vgl. S. 1093]. Die Verb. erleidet demnach teilweise Hydrolyse, deren Grad von der Temp. abhängt. Bei über 25° läßt sich eine gesättigte Lsg. bereiten. 10%ig. H_2SO_4 löst etwas der Verb. unzersetzt. Giolitti u. Bucci. Zerfließlich. 1 T. löst sich bei 13° in 4.23 T. W., bei 9.1° in 4.4 T. Die Lsgg. setzen beim Stehen im Dunkeln nach 24 bis 30 Stunden geringe Mengen eines basischen Salzes ab, dessen B. von der Temp. abhängig zu sein scheint. Oechsner de Coninck (*Bull. Acad. Belg.* **1902**, 94; *C.-B.* **1902** I, 849). L. in 5.8 T. HCl (verd. mit 4 Vol. W.) bei 9.2°, in 5.4 T. reiner HNO_3 (verd. mit 4 Vol. W.) bei 11.2°, in 4.57 T. Selensäure, D. 1.4, (verd. mit 4 Vol. W.) bei 11.4°, in 8 T. 94-grädigem A. (verd. mit 4 Vol. W.) bei 10.4°. Oechsner de Coninck. L. bei + 10° in 6.45 T. H_2SO_4 (verd. mit 4 Vol. W.), bei 15.1° in 4 T. HBr (verd. mit 4 Vol. W.), bei 15.5° in 4.1 T. $H_4C_2O_2,H_2O$ (verd. mit 4.5 Vol. W.). Oechsner de Coninck (*Bull. Acad. Belg.* **1902**, 161; *C.-B.* **1902** I, 1152; *Ann. Chim. Phys.* [7] **28**, 5; *C.-B.* **1903** I, 314).

Dichte der Lsgg. [D. bezogen auf W., D^1. bezogen auf Säure] nach Oechsner de Coninck (*Bull. Acad. Belg.* **1901**, 483; *C.-B.* **1901** II, 1038):

In Wasser:

t°	16	16.8	16	17.8	17.2	18	18.3	17.4	15.2	15.6
% Salz	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
D.	1.0058	1.0107	1.0165	1.0218	1.0272	1.0320	1.0379	1.0429	1.0485	1.0539

In H_2SO_4, D. 1.14:

t°	18.7	18.3	17.4	17.6	18.1
% Salz	1	2	3	4	5
D^1.	1.0038	1.0083	1.0123	1.0162	1.0204
D.	1.1442	1.1494	1.1539	1.1583	1.1626

In HCl, D. 1.046:

t°	16	17	18	18.4	17.6
% Salz	1	2	3	4	5
D^1.	1.0063	1.0109	1.0154	1.0199	1.0243
D.	1.0525	1.0572	1.0619	1.0667	1.0714

Löslichkeit in Glykol bei 14.8° = 3.15%. Oechsner de Coninck (*Bull. Acad. Belg.* **1905**, 275; *C.-B.* **1905** II, 883). — Die wss. Lsg. gibt mit $BaCl_2$ selbst

in der Wärme einen Nd., der U enthält und eine H_2SO_4 enthaltende Fl.; demnach ist die Verb. komplex. Wyrouboff. Stark verd. Lsgg. von β[3]) und $PtCl_4$ reagieren in der Dunkelheit und im diffusen Licht nicht aufeinander; im direkten Sonnenlicht wird das $U(SO_4)_2$ zu $(UO_2)SO_4$ oxydiert und letzteres z. T. unter Abscheidung von basischem Sulfat zersetzt. Oechsner de Coninck (*Ann. Chim. Phys.* [7] **28**, 5; *C.-B.* **1903** I, 314).

		Wyrouboff				Berechnet		Giolitti u. Bucci
								Gefunden
UO_2	47.22	46.82	47.03	47.23	47.04			
SO_3	27.78	28.30	28.26	28.05	28.30	U	41.46	40.84 40.73
H_2O	27.00					SO_4	33.45	33.56 33.59
$U(SO_4)_2,8H_2O$	100.00							

Der gef. geringe Überschuß an SO_3 rührt sehr wahrscheinlich von der Ggw. einer kleinen Menge sehr saurer Mutterlauge her, von der die Kristalle schwer zu befreien sind. Wyrouboff.

β[4]) *Mit 9 Mol. H_2O.* — Von Peligot als β[3]) beschrieben, von Rammelsberg als β[4]) erkannt. — 1. Entsteht nur in sehr wenig saurer Lsg. Wyrouboff. — 2. Kristallisiert aus der Lsg. von UO_2 in sd. konz. H_2SO_4. Rammelsberg (*Pogg.* **56**, (1842) 129; **59**, (1843) 14). — 3. Man mischt konz. wss. UCl_4-Lsg. mit H_2SO_4, treibt aus der Kristallmasse die HCl durch Erhitzen aus, löst die grüne Gallerte in W. und läßt kristallisieren. Häufig erhält man so ein Gemenge von α) und β[4]). Peligot. — 4. Man versetzt in der Kälte eine Lsg. von Uranylsulfat nach und nach mit $Na_2S_2O_3$, löst einen entstehenden Nd. gerade in H_2SO_4, filtriert, fällt die grüne Lsg. bei 90° mit A., wäscht das niedergefallene basische Sulfat durch Dekantieren mit A., bis die Fl. farblos ist, filtriert, löst den Nd. in k., möglichst wenig verd. H_2SO_4 und läßt über H_2SO_4 kristallisieren. Alloy bei Wyrouboff. Man erhält eine ziemlich schlechte Ausbeute und die Verb. im Gemenge mit Na_2SO_4. Aber die sehr wenig saure Lsg. verhindert die B. von β[3]). Wyrouboff. — Isomorph mit $Th(SO_4)_2,9H_2O$. Rammelsberg (*Ber. Berl. Akad.* **1886**, 603). Monoklin prismatisch. a : b : c = 0.5970 : 1 : 0.6555. β = 97°49′. Beobachtete Formen: m{110}, q{011}, a{100}, b{010}, c{001}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *61°12′; (100) : (001) = *82°11′; (110) : (001) = 83°16′; (011) : (010) = *57°0′; (011) : (110) = 67°57′. Spaltbar vollkommen nach a, deutlich nach q. Ebene der optischen Achsen zenkrecht zu {010}. Erste Mittellinie bildet mit der c-Achse 17° im spitzen Winkel β. Großer Achsenwinkel. Fock bei Rammelsberg. Früher von Rammelsberg (*Pogg.* **56**, (1842) 129) als rhombisch betrachtet, nach Fock eine Folge von Zwillingsbildung nach {100}. Verwittert leicht unter Verlust von 1 Mol. H_2O. Wyrouboff. Verliert beim Erhitzen langsam das Wasser; bei 200° 5% der Gesamtmenge, bei 230° 21.34% (für 7 Mol. ber. 21.88); nahe der Glühhitze entweicht H_2O völlig nebst etwas SO_3, im ganzen 26.35%. Der gelbe Rückstand läßt nach anhaltendem Glühen U_3O_8 zurück. Die mit wenig verd. H_2SO_4 oder HCl bereitete Lsg. trübt sich beim Erhitzen. Andererseits fällen konz. HCl oder H_2SO_4 aus der wss. Lsg. Kristalle des unveränderten Salzes. Wenig NH_3 fällt aus der wss. Lsg. Salz α), mehr fällt Uranohydroxyd. Rammelsberg. Bezüglich der Eigenschaften vgl. a. β[3]).

	Berechnet von Rammelsberg	Peligot	Rammelsberg (Mittel)
		Gefunden	
UO_2	45.80	46.3	45.81
SO_3	26.94	29.5	27.91

γ) *Sauer.* $2U(SO_4)_2,H_2SO_4$(?) — Wird der aus Uranooxalat und konz. H_2SO_4 entstandene Brei in so wenig W. gegossen wie gerade zur Lsg. hinreicht, so erstarrt die Lsg. nach kurzer Zeit. Abgesaugt, nochmals [?] in absol. A. gebracht und lufttrocken analysiert, ergaben zwei Bestt. 34.47

bzw. 39.8% U, 27.65 bzw. 31.66 S; U : S = 0.14 : 0.34 bzw. = 0.16 : 0.40 = U_2 : S_5. Kohlschütter (*Ber.* **34**, 3619; *C.-B.* **1901** II, 1260).

c) *Uranouranisulfat.* $3UO_2,UO_3,2SO_3,4H_2O$. — Natürlich, mit wenig Cu, Fe und Ca verunreinigt, als *Voglianit*. — Analyse von Lindacker bei Vogt (*Gangverhältn. u. Mineralreicht. Joachimstals, Teplitz* **1857**, 95) und Dana (*Syst.*, 5. Aufl., 668).

d) *Uranylsulfate.* α) *Basisch.* α[1]) $4UO_3,SO_3,7H_2O$. — Durch Erhitzen einer etwa 15%ig. wss. Lsg. von $(UO_2)SO_4$ gegen 250°. — Schmutziggelbe verfilzte Kristallkrusten aus mkr. Nadeln. Das H_2O entweicht erst bei hoher Temp. und ist deshalb Konstitutionswasser. Athanasesco (*Compt. rend.* **103**, (1886) 271).

α[2]) $3UO_3,SO_3,xH_2O$. 1. *Verschiedenes.* — $BaCO_3$ entzieht dem wss. $(UO_2)SO_4$ in der Kälte $^2/_3$ des SO_3. Die Lsg. des dreibasischen Salzes läßt sich kochen und zur Trockne abdampfen, ohne ein unl. Salz abzuscheiden. Mit $BaCl_2$, $Ba(NO_3)_2$ und $Ba(C_2H_3O_2)_2$ liefert sie l. basische Uranylsalze, die dunkler gefärbt als die normalen sind. Ordway (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **26**, 208; *J. B.* **1858**, 115).

2. *Mit 2 Mol. H_2O.* — Durch Erhitzen einer etwa 3%ig. wss. Lsg. von $(UO_2)SO_4$ gegen 250°. — Zitronengelbes, aus mkr. Kristallen bestehendes Pulver. Unl. in W. und dadurch unzersetzbar. Das H_2O entweicht erst bei hoher Temp. und ist daher Konstitutionswasser. Athanasesco.

3. *Mit 14 Mol. H_2O.* — Natürlich als *Uraconit*, eine amorphe, erdige oder schuppige orangefarbene Masse. Analyse von Lindacker.

α[3]) $2UO_3,SO_3$. — Der durch NH_3 in wss. $(UO_2)SO_4$ erzeugte Nd. löst sich wieder, bis die Hälfte der Säure neutralisiert ist. Die Fl. wird milchig und setzt wenig weißlichen Nd. ab. Ordway.

α[4]) $3UO_3,2SO_3,12H_2O$. — Natürlich als kupferfreier *Zippeit*. Analyse von Lindacker.

β) *Normal.* $(UO_2)SO_4$. β[1]) *Wasserfrei.* — 1. Beim Erhitzen von β[3]) auf 300°, Ebelmen, oberhalb 175°. Oechsner de Coninck (*Bull. Acad. Belg.* **1901**, 122; *C.-B.* **1901** I, 1354). — 2. Beim Abdampfen der Lsg. in konz. H_2SO_4 in bernsteingelben, nicht fluoreszierenden Kristallen, die schwache Glühhitze ohne Zers. ertragen und aus der Luft allmählich W. anziehen. Schultz-Sellack (*Ber.* **4**, 13; *J. B.* **1871**, 332). Das nach (1) erhaltene Salz nimmt aus der Luft 3 Mol. H_2O auf. Ebelmen. Einw. von S: Brückner (*Monatsh.* **27**, 49; *C.-B.* **1906** I, 1142).

β[2]) *Mit 1 Mol. H_2O.* — 1. Verb. β[3]) verliert bei 100° etwa 1.5 Mol., zwischen 110° und 115° den Rest des zweiten Mol. H_2O. Oechsner de Coninck; bis 160° bis 2 Mol. H_2O. Lescoeur (*Ann. Chim. Phys.* [7] **4**, (1895) 213, 231). — 2. Man fügt das gleiche Vol. konz. H_2SO_4 zur gesättigten Lsg. von $(UO_2)SO_4$. Lescoeur. — Nimmt an feuchter Luft schnell 2 Mol. H_2O auf. Oechsner de Coninck. [Dissoziation s. unter β[3])].

		Lescoeur nach (2)	
UO_3	74.6	73.25	
SO_3	20.7	20.0	
H_2O	4.7		
(freie H_2SO_4			3.49)
$(UO_2)SO_4,H_2O$	100.0		

β[3]) *Mit 3 Mol. H_2O.* — [Nach Ebelmen und Buchholz $2(UO_2SO_4),7H_2O$. Peligot (*Ann. Chim. Phys.* [3] **12**, (1844) 549 und Gmelin nehmen nur 6 Mol. H_2O an, ebenso alle späteren Autoren auf die einfache Formel 3 Mol.] — 1. Man oxydiert die Lsg. des U_3O_8 in h. konz. H_2SO_4 nach Zusatz von W. durch HNO_3. Arfvedson. — 2. Man dampft wss. $UO_2(NO_3)_2$ mit H_2SO_4 zur Trockne ab, verjagt die überschüssige H_2SO_4

durch Erhitzen, löst den Rückstand in W., dampft zum Syrup ab und läßt kristallisieren. Ebelmen. Die Kristallisation erfolgt schwierig. — 3. Durch Pulvern von $UO_2(OH_2)$ mit $KHSO_4$ oder $NaHSO_4$ im Porzellanmörser nach dem Vorgange von Spring (*Bull. Acad. Belg.* **1904**, 290), Aufnehmen mit W. und Konzentrieren der klaren gelben Lsg. Oechsner de Coninck (*Bull. Acad. Belg.* **1904**, 833; *C.-B.* **1904** II, 879).

Kleine zitronengelbe Säulen, Bucholz; bald gelbe, bald grüne Kristalle. Lecanu. U. Mk. prachtvolle, dunkelblaugelb und grün schimmernde asternähnliche Blumen, die durch Behandlung mit HNO_3 in farnkrautähnliche sechsblättrige Sterne verwandelt werden. Reinsch (*Z. Kryst.* **9**, (1884) 561). Rötet Lackmus. Lecanu. $D.^{16.5}_{4}$ 3.280. Schmidt bei Clarke (*Am. Chem. J.* **5**, (1883) 240). — Verwittert langsam an der Luft und verliert dabei 1 Mol. H_2O. In trocknem Luftstrome verliert es bei 100° 10.5% H_2O (ber. für 5 Mol. 10.44), gegen 300° sämtliches. Ebelmen. Dissoziation nach Lescoeur:

Gesättigte Lsg.	Tension in mm Hg (etwa)
$(UO_2)SO_4$, 2.75 H_2O	10.8
„ 2.3 „	11.
„ 1.7 „	9.8
„ 1.3 „	9.7
„ 1.1 „	9.2
„ 1 „	4.5
	niedriger als 2.

Über die Dissoziation [dieser Verb.?] vgl. a. Pareau (*Wied. Ann.* **1**, 39 u. 57; **2**, 144; *J. B.* **1877**, 140). [Über das Verhalten bei 160° vgl. β^2).] Beim Glühen an der Luft bleiben 64% U_3O_8 (ber. 65.58), das etwas SO_3 enthält. Bucholz. Im H-Strome geglüht, liefert das Salz H_2O und SO_2, dann H_2S und S, während schwefelfreies UO_2 zurückbleibt. Ebelmen. Liefert bei Dunkelrotglut ein Gemisch von orangefarbenem UO_3 mit etwas grünem U_3O_8. Bei schnellem Glühen entsteht bald grünes U_3O_8, bald schwarzes U_2O_5. Oechsner de Coninck (*Bull. Acad. Belg.* **1901**, 222; *C.-B.* **1901** I, 1354). — 1 T. löst sich in 0.6 T. k. W. zu einem dünnen Syrup, in 0.45 T. sd. W.; Bucholz; l. in 0.47 T. W. von 21° und in 0.28 T. sd., Ebelmen; bei 13.2° in 5.3 T. W.; bei 14.1° in 5.16; bei 15° in 4.95; bei 15.5° in 4.88; im Mittel also bei gewöhnlicher Temp. in 5 T. Wasser. Oechsner de Coninck (*Bull. Acad. Belg.* **1901**, 349; *C.-B.* **1901** II, 678). 1 T. löst sich in 25 T. k., in 20 T. sd. abs. Alkohol, Bucholz; in 37.9 T. 85grädigem A. bei 16.7°, in 38.6 T. bei 15.8°; in 3.25 T. gewöhnlicher konz. reiner HCl bei 13.6°; in 5.9 T. reiner HBr, D. 1.21, bei 12.9°; in 10.8 T. gewöhnlicher reiner konz. HNO_3 bei 12.3°; in 4.3 T. H_2SO_4, D. 1.138, bei 12.7°, weniger l. in stark konz. H_2SO_4; in 5.6 T. Königswasser (gleiche Vol. konz. HCl u. konz. HNO_3) bei 15.4°; in 3.7 T. Selensäure, D. 1.4, bei 15.3°. Kaum l. in organischen Säuren (wie in sehr konz. Ameisensäure und Eisessig). Oechsner de Coninck (*Bull. Acad. Belg.* **1902**, 94; *C.-B.* **1902** I, 849; *Ann. Chim. Phys.* [7] **28**, 5; *C.-B.* **1903** I, 314). Löslichkeit in Glykol bei 15°: 1.15%. Oechsner de Coninck (*Bull. Acad. Belg.* **1905**, 275; *C.-B.* **1905** II, 883).

Dichte der Lsgg. nach Oechsner de Coninck (*Bull. Acad. Belg.* **1901**, 349; *C.-B.* **1901** II, 678):

In Wasser:

t°	14	15.5	11.3	10.2	10.2	10.0	14	15.6	11	10.3	11.4	11.6
%	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
D.	1.0062	1.0113	1.0172	1.0229	1.0280	1.0338	1.0389	1.0442	1.0503	1.0557	1.0612	1.0669

In H_2SO_4, D. 1.168 (D.^{1} = Dichte bezogen auf H_2SO_4):

t°	20.6	22.2	21.1	22.7	22.3
%	1	2	3	4	5
D.^{1}	1.0050	1.0082	1.0129	1.0165	1.0204
D.	1.1738	1.1775	1.1830	1.1872	1.1918

Lösungswärme bei 17.3° + 5.5 Kal., Oechsner de Coninck; (für 1 Mol. auf 100 bis 2500 Mol. H_2O bei 18° bis 20°) im Mittel + 5.1 Kal. Aloy (*Compt. rend.* **122**, (1896) 1541; *J. B.* **1897**, 898). Brechungsindex einer 8%ig. Lsg. 1.365, einer 10%ig. 1.371. Oechsner de Coninck. — Dissoziation der gesättigten Lsg. etwa 10.8 mm Hg. Lescoeur. — Die mit A. versetzte Lsg. setzt im Sonnenlichte sämtliches U als $U(SO_4)_2$ ab. Bucholz; Ebelmen. Aus einer Lsg. von 1 g Uranylsulfat in 4 g W., 0.9 g H_2SO_4 und 8 g A. scheidet sich ein blaugrünes Pulver ab, das, rasch abgesaugt und getrocknet, alsbald an der Luft unter Gew.-Verlust in eine dunkelgrüne M. übergeht. Aus der Lsg. von 1 g Uranylsulfat in 4 g W., 6 g A. und 1.86 g H_2SO_4 zunächst grünes Pulver, das sich beim Stehen in der Mutterlauge in eine hellgrüne M. verwandelt. Giolitti u. Bucci (*Gazz. chim. ital.* **35** II, 151; *C.-B.* **1905** II, 1226). Eine wss. mit einem starkem Überschuß von Glykol versetzte Lsg. färbt sich nach zweistündiger Belichtung mit Sonnenlicht vollständig grün und schlägt nach 2½ Stunden reichlich Uranosulfat nieder, während ein Zusatz von Glycerin höchstens eine leichte Grünfärbung erzeugt. Oechsner de Coninck (*Bull. Acad. Belg.* **1905**, 360; *C.-B.* **1905** II, 1228). Bei Elektrolyse zeigt die wss. Lsg. analoges Verhalten. Zuerst setzt sich gelbes $UO_3,2H_2O$ ab, dann ein olivgrüner Nd., der aus dem grünen U_3O_8 und geringen Mengen eines basischen Sulfats besteht, und schließlich, wenn sich die Fl. erwärmt, schwarzes U_2O_5. Bei Einw. von violetten Strahlen in wss.-alk. Lsg. entsteht zunächst ein violettes Uranouranihydroxyd, schließlich schwarzes U_2O_5. Oechsner de Coninck (*Bull. Acad. Belg.* **1902**, 161; *C.-B.* **1902** I, 1152; *Ann. Chim. Phys.* [7] **28**, 5; *C.-B.* **1903** I, 314).

	Berechnet		Ebelmen Bucholz Gefunden (Mittel)			Berechnet	Lescoeur Gefunden
$2UO_3$	576	66.82	66.74	70	UO_2	68.25	
$2SO_3$	160	18.56	18.60	18	SO_3	18.95	19.0

γ) *Sauer.* γ^1) *Von unbestimmter Zusammensetzung.* — Nach Berzelius (*Berz. J. B.* **22**. (1843) 122) krist. aus der schwach sauren Lsg. von β) das Salz $UO_3,2SO_3$ in wawellitähnlichen Kristallen, aus der Lsg. von β) in h. konz. H_2SO_4 das Salz $UO_3,3SO_3$. Peligot (*Ann. Chim. Phys.* [3] **12**, (1844) 549) erhielt aus der sauren Lsg. von β) nur zerfließliche Gemenge von β) und γ^3) mit 57.7 bis 60% UO_3 und 26.9 bis 30.1% SO_3. Drenckmann erhielt durch Auflösen von β) in wenig h. konz. H_2SO_4 und langsames Erkalten, zuletzt in einem Kältegemisch, haselnußgroße Aggregate radial geordneter Nadeln mit 62.7 bis 63.3% UO_3, 21.72 SO_3, 15 bis 14.5 H_2O: sie sind daher nach Drenckmann wohl nur ein Gemenge von β) mit etwa 3% $H_2SO_4,2H_2O$.

γ^2) $2(UO_2)SO_4,H_2SO_4.5H_2O$. — Man fügt zu einer Lsg. von $(UO_2)SO_4$ 5 Mol. H_2SO_4 und verdunstet bei 60°. — Pseudoquadratische Würfel von 2 bis 3 mm Seitenlänge, vollkommen spaltbar nach der Basis. Außerordentlich fluoreszierend. Verliert bei 110° 2 Mol. H_2O (gef. 3.70%, ber. 3.89). Sehr zerfließlich. — Gef. 61.98% UO_3, 26.70 SO_3, 11.45 H_2O, Summe 100.13 (ber. 62.34, 25.97, 11.69). G. Wyrouboff (*Bull. soc. franç. minér.* **32**, (1909) 351).

γ^3) $(UO_2)SO_4,H_2SO_4$. — Durch Auflösen von β) (in konz. H_2SO_4, Peligot) in h. nicht ganz konz. H_2SO_4 und langsames Verdunsten in offener Schale

bei etwa 200°. Ziemlich große, schön grüngelb fluoreszierende Kristalle, die an der Luft schnell zerfließen. Schultz-Sellack.

			Peligot		Schultz-Sellack
UO_3	288	61.80	58.0	58.7	60.62
$2SO_3$	160	34.34	37.3	36.9	35.09
H_2O	18	3.86			
$(UO_2)SO_4.H_2SO_4$	466	100.00			

D. *Uranylpyrosulfat.* $(UO_2)S_2O_7$. — Man mischt die Lsg. von C,d,β) in überschüssiger konz. H_2SO_4 mit fl. SO_3. Nach einiger Zeit scheidet sich diese Verb. ab. Beim Erwärmen der Mischung erscheinen sogleich Kristalle, die aber auch C,d,γ) enthalten. — Gelbe kleine Kristalle. Zieht begierig Wasser aus der Luft an. Zischt mit Wasser. Schultz-Sellack.

			Schultz-Sellack
UO_2	272	60.71	60.23
S_2O_7	176	39.29	39.54
$(UO_2)S_2O_7$	448	100.00	99.77

E. *Uranylthiosulfat.* $(UO_2)S_2O_3$. — Aus Uranylnitrat und $Na_2S_2O_3$. — Gelb. Liefert beim Erhitzen U_3O_8. Faktor (*Pharm. Post* **34**, 485; *C.-B.* **1901** II, 878).

F. *Urandithionate.* a) *Uranodithionate.* α) *Basisch.* α[1]) *Von wechselnder Zusammensetzung.* — Durch Zusatz von $Na_2S_2O_6$-Lsg. zu UCl_4-Lsg. — Die Ndd. sind keine gut charakterisierten Verbb., da ihre Zus. von der Konz. und der Temp. der Lsgg. abhängig zu sein scheint. Klüss (*Ann.* **246**, (1888) 191).

α[2]) $8UO_2,S_2O_5,21H_2O$. — Aus stark verd. Lsgg. — Heller als α[3]); nach dem Trocknen graugrünes Pulver. Klüss.

α[3]) $7UO_2,S_2O_5,8H_2O$. — Aus konz. Lsgg. Bei gewöhnlicher Temp. in sehr geringer Menge; gelinde Erwärmung befördert die Abscheidung. Über 50° mengt sich basisches Sulfat bei. — Grauer bis graugrüner Nd., nach dem Trocknen über H_2SO_4 grauschwarzes Pulver. Beim Erhitzen entweichen W., SO_2 und SO_3, und UO_2 (oder bei Luftzutritt U_3O_8) bleibt zurück. Unl. in W., l. in erwärmter HCl. Klüss.

α[4]) $6UO_2,S_2O_5,10H_2O$. — Wie α[3]) in der Wärme. — Aussehen wie α[3]). Klüss.

	α[2])	Klüss	α[3])	Klüss		α[4])	Klüss
UO_2	80.65	80.37	86.86	86.63	86.79	83.44	83.16
S_2O_5	5.34	5.51	6.57	6.63	6.29	7.36	7.36
H_2O	14.01		6.57			9.20	
	100.00		100.00			100.00	

β) *Normal.* — Ist in fester Form nicht darstellbar; die grüne Lsg. von frisch gefälltem Uranohydroxyd in Dithionsäure zerfällt nach längerem Stehen in der Luftleere über H_2SO_4 unter Entw. von SO_2. Klüss.

b) *Uranyldithionat.* — Ist nicht beständig: die durch Wechselwrkg. entstandene gelbe Lsg. zers. sich in der Luftleere über H_2SO_4 in SO_2 und $(UO_2)SO_4$. Klüss.

III. Uran, Schwefel und Stickstoff. A. *Ammoniumuranrot und andere Uranrote.* a) *Allgemeines.* — 1. Der aus wss. Uranylsalz-Lsgg. durch (farbloses, Hermann) Ammoniumsulfid gefällte Nd. färbt sich unter überschüssigem Ammoniumsulfid in 12 bis 24 Stunden dunkelblutrot. Patera (*J. prakt. Chem.* **51**, 122; *J. B.* **1850**, 313). Diese Farbenveränderung erfolgt noch schneller, wenn das Ammoniumsulfid bereits UO_2S gelöst enthält. Rivot (*Docimasie, Paris* **3**, 167). Sie wird

durch K-, Na- oder Ba-Sulfid nicht bewirkt. Remelé (*Pogg.* **125**, (1865) 209). Schon bei langsamem Einleiten von H_2S in wss. Suspension von Alkaliuranat wird der Nd. orangefarben. Berzelius. Versetzt man eine Uranylsalz-Lsg. mit viel überschüssigem NH_3 und leitet H_2S ein, so entsteht sogleich Uranrot; sättigt man umgekehrt das Uranylsalz mit H_2S und versetzt nachher mit NH_3, so erhält man einen schmutziggelben Niederschlag. Hermann. Wird Uranylnitrat mit nicht überschüssigem $(NH_4)_2SO_3$ gefällt, in die ammoniakalisch gemachte Fl. schnell H_2S geleitet und dann allmählich noch NH_3 zugefügt, so entsteht schon nach einer halben Stunde Uranrot; bei Anwendung von Na_2SO_3 und NaOH dagegen weit seltener. Remelé. Die Ursache der B. des Uranrots ist ein Gehalt des Ammoniumsulfids an $(NH_4)_2S_2O_3$; bei Abwesenheit des letzteren entsteht die schwarze Verb. U_7O_{20} [S. 1070]. Zimmermann (*Ann.* **204**, (1880) 210). — 2. Entsteht, wenn die Fällungen von Uranylsalzen durch Ammoniumsulfid bei Luftzutritt geschehen, das Ammoniumsulfid also Gelegenheit hat, O der Luft zu entnehmen, oder wenn man eine größere Menge $(NH_4)_2S_2O_3$ zusetzt. — 3. Durch Fällen von Uranylnitrat, -acetat oder -sulfat, mit frisch bereitetem KSH und Kochen oder Erwärmen damit. In der Kälte verwandelt KSH das UO_2S nicht in die rote Verb.; NH_4SH und $Ca(SH)_2$ bilden sie weder k. noch w., sondern bewirken den Zerfall des UO_2S in UO_2 und S. $Ba(SH)_2$ hingegen ruft beim Erwärmen mit Uranylsalz einen schöneren, etwas ins Violette spielenden roten Nd. hervor. Zimmermann.

Der Nd. kann ohne Farbenveränderung mit h. W. gewaschen und bei 100° getrocknet werden. Patera. Enthält er aber auch nur wenig [freies] Ammoniumsulfid, so wird er beim Trocknen gelblich oder grünlich. Trocken ist er dunkelrot, von muschligem Bruche und enthält dann kleine dunkelrote Kristalle, anscheinend Oktaeder und Würfeloktaeder. Das Uranrot zers. sich nicht bei 130° bis 140°, vollständig bei 200° bis 250° unter Abgabe von W., Sublimation von $(NH_4)_2S_2O_3$ und B. von U_3O_8, das noch etwa $1^1/_{2}$ % S und H_2SO_4 enthält. Remelé. Kochendes KOH verwandelt in ein rotes KOH-haltiges Pulver, Patera; es verändert nicht wesentlich, außer daß es das NH_3 austreibt. Remelé. Verd. HCl löst unter Entw. von H_2S und Abscheidung von Schwefel. Patera. So wirken auch verd. H_2SO_4 und HNO_3. Reicht die Säure zum Lösen nicht aus, so bleibt ein kristallinischer Rückstand mit Schwefel. Konz. HCl verhält sich wie gegen UO_2S. [S. aber weiter unten.] Ammoniumsulfid wirkt auf das getrocknete Uranrot in der Kälte nicht ein; bei gelinder Wärme löst es teilweise unter schwarzer Färbung und läßt dunkelrote Oktaeder zurück, welche sich jedoch gepulvert in Ammoniumsulfid lösen. Bei stärkerem Erhitzen mit Ammoniumsulfid entsteht UO_2 und S. — Konz. Lsgg. von $(NH_4)_2CO_3$ oder $(NH_4)_2SO_3$ verhalten sich ähnlich. CS_2 wirkt nicht ein. Remelé.

Das nach (2) erhaltene Prod. läßt sich anscheinend unverändert mit W. auswaschen. Beim Trocknen bei 100° zieht es sich bedeutend zusammen zu harten dunkeln kleinen Stücken, die zerrieben wieder ein prächtiges rotes Pulver bilden. Schließt freien S ein, der mit CS_2 ausgezogen wird. Völlig amorph und homogen. Es enthält eine äußerst geringe, nur qualitativ nachweisbare Menge CO_2. — Bei etwa 150° im H-Strom ohne Zers. völlig wasserfrei zu erhalten. Wird bei höherer Temp. schwarzbraun unter Verlust von NH_3 und H_2O, über 200° grünschwarz unter Verwandlung in U_3O_8. Neben Abgabe von NH_3, S und H_2O sublimiert beim Erhitzen zugleich ganz wenig $(NH_4)_2S_2O_3$. W. zers. das Uranrot ein wenig schon in der Kälte (Schwärzung einer Silbermünze), beim Erwärmen findet geringe lange anhaltende H_2S-Entw. statt unter (nicht vollständiger) Verwandlung in Uranylhydroxyd (Gelbfärbung). Mineralsäuren, selbst sehr verd., zers. schnell schon in der Kälte unter Entw. von H_2S und Ausscheidung von S-Flocken. Ziemlich konz. HCl [vgl. a. oben] liefert bei möglichstem Luftabschluß eine gelbe Lsg., aus der NH_3 einen bräunlichen Nd., wahrscheinlich uranylsulfidhaltiges Uranylhydroxyd, fällt. — Sehr verd. Essigsäure entwickelt H_2S; zurück bleibt orangegelbes Uranylhydroxyd, das sich erst allmählich in der Säure löst. HCN wirkt fast nicht. Konz. k. Lsg. von $(NH_4)_2CO_3$ löst allmählich, warme schneller. $(NH_4)_2S$ verwandelt in der Wärme in UO_2 und S. — Beim Erwärmen mit wss. KOH entweicht sämtliches NH_3 ohne Änderung der Farbe (Filtrat ist stark gelb gefärbt, entwickelt mit Säuren H_2S und scheidet S ab). Auf gleiche Weise wirken NaOH, Barytwasser, Na_2CO_3 u. a. Barytwasser erzeugt einen etwas violetten Farbenton. Phenol wirkt nicht ein. — Das nach (3) dargestellte zeigt genau dieselben Eigenschaften, nur ist es frisch gefällt leichter durch W. zersetzbar; die Zers. wird aber sofort durch Zusatz von KOH, NaOH, $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$ oder NH_3 zum W. wieder rückgängig gemacht. (Diese Zers. und Rückbildung des Uranrots läßt sich beliebig oft wiederholen.) Wird das rote Prod. mit der zur Fällung verwendeten Sulfhydrat-Lsg. unter Zusatz von

etwas Alkali auf dem Wasserbad eingedampft, so wird das so erhaltene Uranrot durch W. ebensowenig wie das k. dargestellte zers.

Seinen Rkk. nach sind als wesentliche Bestandteile des Uranrots anzunehmen: U, S, eine zweite starke Base (K, Na, NH_4, Ba), O und H_2O; zum Hauptteil besteht es aus UO_3, zum geringsten aus UO_2. — Das Uranrot enthält (bei 100° getrocknet) 71% U, 2.75 S, außerdem NH_3 und H_2O. Patera. Es enthält, bei gelinder Sandbadwärme getrocknet, 71.1 bis 72.3% U, 10.42 O, 3 bis 4.5 S, 0.7 bis 1.9 $(NH_4)_2O$. Remelé. — Das nach (2) dargestellte enthält, bei 100° getrocknet, nach Zimmermann:

NH_4	4.12	3.58	
O	15.26	14.51	
U	74.31	74.37	73.86
S	4.16	3.54	3.04
H_2O	2.15	4.00	

b) $2(NH_4)_2O,5UO_3,HS_2H,NH_3.[4H_2O?]$ — Darst. und allgemeine Eigenschaften bei Kaliumuranrot. — Dunkler und weniger beständig als dieses. Schon beim Liegen an der Luft entweicht das lose gebundene NH_3 (1 Mol.) unter Hinterlassung einer gelben Verb. — Gef. (lufttrocken) 70.51% U, 3.87 S, 5.13 NH_3 (ber. 70.63, 3.76, 5.00). Kohlschütter (*Ann.* **314**, 311; *C.-B.* **1901** I, 499).

B. *Ammoniumuranylsulfite.* a) $(NH_4)_2(UO_2)_4(SO_3)_5$. — b) $(NH_4)_2(UO_2)_3(SO_3)_4$. — c) $(NH_4)_2(UO_2)_2(SO_3)_3$. — Wie die K-Salze. Kohlschütter (*Ann.* **311**, (1900) 1).

	a) Kohlschütter		b) Kohlschütter		c) Kohlschütter	
	Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden
NH_3	2.23	2.17	3.44	3.03	4.14	3.63
U	62.99	62.68	68.96	68.21	58.54	58.54
S	10.50	10.49	5.99	6.08	11.71	11.72

d) $NH_4(UO_2)(OH)SO_3,xH_2O$. — Aus wss. $(UO_2)SO_3$ [S. 1091] scheidet wss. NH_4HSO_3 ein gelbes Pulver ab, das, neben konz. H_2SO_4 getrocknet, noch 1 bis 2 Mol. H_2O enthält. Scheller (*Ann.* **114**, 240; *J. B.* **1867**, 248). — Konnte so nicht erhalten werden. Beim Kochen schied sich nur $(UO_2)SO_3,4H_2O$ [S. 1091] aus. Lienau (*Beiträge zur Kenntnis der Uranylsalze, Dissert., Berlin* **1898**, 42). — Scheint sich nicht in reinem W. zu lösen. Wss. SO_2 löst es leichter als das K-, schwieriger als das Na-Salz. — Gef. 4.98% NH_4, 61.41 U, 7.71 S (ber. für wasserfreies Salz 4.65, 62.02, 8.27). Scheller.

e) $(NH_4)_2(UO_2)(SO_3)_2$. — 1. Man fällt Uranylnitrat mit einem Überschuß von NH_3, leitet SO_2 ein, bis eine dunkelgelbe klare Lsg. von schwach saurer Rk. entstanden ist, und läßt 1 Tag stehen. Leitet man SO_2 länger ein, so entsteht c). — 2. Wenn man die durch überschüssige saure Bisulfit-Lsg. in Uranylnitrat-Lsg. entstandene Fällung mit der überstehenden Fl. erwärmt, so wird, sobald SO_2 in der Hauptsache vertrieben ist, der grünliche voluminöse Nd. plötzlich kristallinisch und setzt sich als Kristallmasse zu Boden. — Gelbe u. Mk. unregelmäßige übereinander geschichtete Täfelchen mit schiefer Auslöschung von etwa 30°. Chemisches Verhalten wie beim K-Salz. Kohlschütter.

	Berechnet		Kohlschütter Gefunden	
NH_3	7.27	7.76	7.49	7.54
U	51.28	51.04	50.92	50.62
S	13.68	13.85	13.93	

C. *Ammoniumuransulfate.* a) *Ammoniumuranosulfate.* α) $(NH_4)_4U(SO_4)_4$. — Kleine dunkelgrüne, kugelig vereinigte Nadeln, ll. in W. Die Lsg. trübt sich beim Erhitzen unter Absatz eines basischen Salzes; beim Kochen mit KOH entwickelt sie NH_3 unter Fällung von $U(OH_4)$. — Gef. 9.09% NH_3, 41.73 UO_2, 43.15 SO_3 (ber. 9.77, 39.08, 45.98). Dem untersuchten Salze war etwas von b, β[2]) beigemischt. Rammelsberg.

β) $(NH_4)_8U(SO_4)_6,3H_2O$. — $U(SO_4)_2,4H_2O$ wird in konz. $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. gelöst, wobei eine infolge Zers. etwa auftretende Trübung durch Zusatz weniger Tropfen verd. H_2SO_4 wieder beseitigt wird. Man dampft noch etwas ein. — Tiefgrüne harte schön glänzende Pyramiden. L. in W., doch findet schnell Zers. statt. — Gef. 13.65 % NH_3, 23.43 U, 57.25 SO_4, 5.27 H_2O (ber. 13.41, 23.67, 56.80, 5.32). Kohlschütter (*Ber.* **34**, (1901) 3619).

b) *Ammoniumuranylsulfate.* α) $(NH_4)_2(UO_2)_2(SO_4)_3$. — Aus β²) beim Erhitzen. Morton u. Bolton (*J. B.* **1873**, 159). [Original?]

β) $(NH_4)_2(UO_2)(SO_4)_2,xH_2O$. β¹) *Mit 2 Mol. H_2O.* — 1. Wie das K-Salz. Rimbach (*Ber.* **37**, 461; *C.-B.* **1904** I, 860). — 2. Aus einer Lsg. gleicher Mol. der Einzelsalze. Oechsner de Coninck (*Bull. Acad. Belg.* **1905**, 50; *C.-B.* **1905** I, 1078). — Grünliche luftbeständige stark fluoreszierende Kristalle. Die Ausbildung ist zu mangelhaft zur Messung. Gegen W. beständig. Rimbach. $D.^{21.5}_4$ 3.0131. Schmidt bei Clarke (*Am. Chem. J.* **5**, (1883) 240).

			Rimbach	
NH_4	6.76	6.84	6.82	6.80
UO_2	50.58	49.22	49.36	50.42
SO_4	35.92	36.12	36.10	36.10
H_2O	6.74	8.35	7.25	7.20
$(NH_4)_2(UO_2)(SO_4)_2,2H_2O$	100.02	100.53	99.53	100.52

Das zur letzten Analyse verwendete Salz war mehrfach umkristallisiert. Rimbach. [Bedeutung siehe bei Ammoniumuranylnitrat, S. 1083/84.]

β²) *Mit 3 Mol. H_2O.* — Man dampft die gemischten Lsgg. der einfachen Salze zum Kristallisieren ab. Arfvedson. Die Salze scheinen sich in mehreren Verhältnissen zu vereinigen. Gewöhnlich verworrene Kristallwarzen, seltener deutliche Kristalle. Peligot. Monoklin prismatisch(?). Dicktafliche Kombinationen von a{100}, n{120}, m{110}, r{101}, c{001}, ρ{10$\bar{1}$}. a : b : c = 1.428 : 1 : 1.226. β = 102°. (110) : (100) = *54°25′; (120) : (100) = 70°41′; (101) : (100) = *42°30′; (101) : (001) = *35°30′; (10$\bar{1}$) : (100) = 58°22′. H. de la Provostaye (*Ann. Chim. Phys.* [3] **5**, (1842) 51). S. a. P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 500). Scheint mit Natriummagnesiumsulfat und Natriummanganosulfat isomorph zu sein. Rammelsberg (*Ber.* **5**, 1005; *J. B.* **1872**, 258). — Wird beim Erhitzen zuerst wasserfrei und geht dann in $(NH_4)_2(UO_2)_2(SO_4)_3$ über. Dieser Übergang läßt sich durch Lage und Intensitätsverhältnisse der deutlich verschiedenen Fluoreszenz- und Absorptionsspektren verfolgen. Morton u. Bolton. — Läßt in der Glühhitze Uranouranioxyd zurück. Arfvedson. Zwl. in Wasser, Peligot; ll. in Wasser. Arfvedson.

			Peligot		
NH_3	34	6.34			
UO_3	288	53.73	53.0	54.0	54.1
$2SO_3$	160	29.85	29.4	30.2	
$3H_2O$	54	10.08			
$(NH_4)_2(UO_2)(SO_4)_2,3H_2O$	536	100.00			

γ) $(NH_4)_4(UO_2)(SO_4)_3,2H_2O$[?] — Eine Verb., die $K_4(UO_2)(SO_4)_3,2H_2O$ entspricht, existiert zwar, konnte aber nicht rein erhalten werden und ist wohl noch zersetzlicher als das K-Salz. Rimbach.

D. *Hydroxylaminuranylsulfat.* $(NH_2OH)_2.H_2SO_4,2(UO_2)SO_4,5H_2O$. — Aus einer Lsg. von 1 Mol. Hydroxylaminsulfat und 2 Mol. $(UO_2)SO_4$. Wegen der außerordentlichen Leichtlöslichkeit in W. gelingt die Kristallabscheidung schwer und enthält das Prod. stets Verunreinigungen, die auch durch Umkristallisieren nicht ganz entfernt werden können. Ziemlich rein, wenn durch absol. A. gefällt. — Aus W. gelbgrüne Kristallwarzen, durch Fällung mit A. kristallinisches Pulver. Außerordent-

lich l. in W., weshalb sich keine Löslichkeitsbest. machen ließ [vgl. bei $2KCl,UO_2Cl_2,2H_2O$.] Aus W. unzers. umkristallisierbar, daher höchst wahrscheinlich gegen W., wenigstens bei gewöhnlicher Temp., beständig. Rimbach; Bürger (*Beiträge zur Kenntnis der Uranyldoppelsalze, Dissert., Bonn* **1904**).

	Berechnet		Rimbach Gefunden	
NH_2OH	6.67	6.26	6.23	
UO_2	54.90	53.01	53.98	53.93
SO_4	29.12	28.74		
H_2O	9.10	10.56	9.74	9.61

E. *Uranylamidosulfonat.* — Ll. in W. Berglund (*Lunds Årskr.* **13**; *Bull. soc. chim.* [2] **29**, 426; *J. B.* **1878**, 212). [Näheres vgl. bei Amidosulfosäure, ds. Handb. I, 1, 685.]

Uran und Selen.

I. Uranselenide. a) U_2Se_3. — Einmal erhalten durch Einw. eines mit sehr wenig Se beladenen H-Stromes bei 1000° auf Na_2UCl_6. — Kristallinisch. Analog dem U_2S_3 von Alibegoff. [S. 1087]. — Gef. 66.2% U (ber. 66.9). Colani (*Compt. rend.* **137**, 382; *C.-B.* **1903** II, 707).

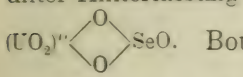
b) USe_2. — 1. Analog Darst. (3) von US_2 [S. 1088] sehr gut schon bei Dunkelrotglut; am besten mit großem Überschuß an Se-Dämpfen bei nicht zu hoher Temp., bei der sich etwas U_2Se_3 bilden würde. Die Se-Dämpfe müssen sofort durch einen schnellen H-Strom vertrieben werden, da sie sich sonst im Schiffchen mit dem USe_2 niederschlagen. Wenn nötig Reinigung durch mäßiges Erhitzen bei Dunkelrotglut. — 2. Durch doppelte Umsetzung von Na_2UCl_6 mit SnSe bei Rotglut in H, wie bei US_2. – Kristallinisches Pulver ähnlich dem US_2, schwärzer. Kristalle stark lichtbrechend, abgeplattet, überaus dünn und zerbrechlich, ohne bestimmte Konturen. Oft pyrophorisch, besonders, wenn bei der Darst. kein großer Überschuß an Se verwandt wurde. In diesem Falle im Vakuumexsikkator getrocknet, entzündet es sich sofort bei Berührung mit Luft. Mit Sicherheit haltbar nur in geschlossenen Röhren. Sonstiges chemisches Verhalten wie bei US_2, aber viel empfindlicher gegen Oxydationsmittel. — Gef. 59.5% U, 39.4 Se, zusammen 98.9 (ber. 60.3, 39.6). A. Colani (*Compt. rend.* **137**, 382; *C.-B.* **1903** II, 707; *Ann. Chim. Phys.* [8] **12**, (1907) 59).

II. Uran, Selen und Sauerstoff. A. *Uranylselenid.* UO_2Se. — In einem gut verschlossenen Porzellantiegel wird ein Gemenge von 7 T. Se, 5 T. KCN und 1 T. durch Rösten von Uranylacetat erhaltenes Oxyd gelinde geglüht und darauf, in einem größeren, gleichfalls geschlossenen Tontiegel auf eine Schicht von ausgeglühtem Quarzsand gestellt, im Rössler-Ofen eine Stunde in lichter Rotglut erhalten. Nach dem Behandeln der erkalteten Rk.-M. mit ausgekochtem W. hinterbleibt eine schwarze kristallinische, dem UO_2S [S. 1089] äußerlich ähnliche M. Nach dem Auswaschen mit ausgekochtem W. und A. wird bei 98° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. — U. Mk. metallglänzende kurze sechsseitige Prismen, schwarz mit einem Stich ins Rote. Durch W. nach längerer Zeit, wohl durch die Einw. des in ihm gelösten O, langsam zers., wobei sich die Lsg. rot färbt. Verd. Alkalilaugen wirken nicht. Ll. in k. HCl unter Entw. von H_2Se zu Uranylchlorid. Reagiert sehr heftig mit k. HNO_3, wobei sich anfangs Se teilweise abscheidet, später sich oxydiert. Milbauer (*Z. anorg. Chem.* **42**, (1904) 450).

	Berechnet		Milbauer Gefunden	
U	68.31	68.03	67.90	68.32
Se	22.56	22.54	22.50	22.80

[Die Zahlen der zweiten Analyse geben mit 9.40% O (aus der Differenz) als Summe 99.80, sodaß irgendein Fehler vorliegen muß.]

B. *Uranylselenite.* a) *Normal.* $(UO_2)SeO_3$. α) *Wasserfrei.* — Aus β) beim Erhitzen mit W. und etwas SeO_2 im verschlossenen Rohr auf 200°. — U. Mk. dicke prismatische strahlig vereinigte Kristalle, die auf das polarisierte Licht einwirken. Verliert bei 100° nichts an Gewicht; beim Glühen SeO_2 unter Hinterlassung von Oxyd [wohl U_3O_8]. Unl. in W., l. in Säuren. Konstitution:

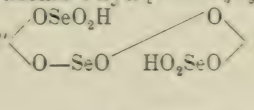


Boutzoureano (*Ann. Chim. Phys.* [6] **18**, (1889) 341).

β) *Mit 2 Mol. H_2O.* — 1. Man fällt Uranylacetat mit überschüssigem Natriumselenit. Nilson (*Research. on the salts of selen. acid. Upsala* **1875**, 103). — 2. Aus Uranylsulfat und Natriumselenit. Boutzoureano. — Zitronengelbes Pulver. Wird in der Hitze unter Verlust von SeO_2 und O zu grünem U_3O_8. Berzelius. Amorpher schleimiger gelber Nd., der bei 100° sein Kristallwasser verliert. Nilson. Amorph, gelb. Boutzoureano.

α)		Boutzoureano		β)			Nilson (Mittel)
UO_3	72.1	72.31	72.54	UO_3	288	66.21	65.13
				SeO_2	111	25.52	24.58
SeO_2	27.9	27.53		$2H_2O$	36	8.27	9.29
$UO_3.SeO_2$	100.0	99.84		$UO_3.SeO_2.2H_2O$	435	100.00	99.00

b) *Sauer.* α) *Von unbestimmter Zusammensetzung.* — Die Lsg. von a, β) in wss. SeO_3 trocknet zum durchsichtigen blaßgelben Firniß ein, der bei völligem Trocknen undurchsichtig weiß und kristallinisch wird. Berzelius.

β) $2UO_3.3SeO_2.7H_2O$. — Durch Zusatz von konz. SeO_2-Lsg. zu Uranylsulfat-Lsg. und Versetzen mit Na_2CO_3-Lsg. in kleinen Anteilen. — Gelber voluminöser Nd., der sich schnell in ein dichtes sehr schön kanariengelbes Pulver verwandelt. U. Mk. dicke tafelige, anscheinend rhombische Kristalle. Verliert bei 100° 10.5% an Gewicht. Gibt beim Erhitzen im Rohr erst W., dann SeO_2 ab, das sublimiert. Bei Rotglut bleibt Oxyd [wohl U_3O_8] zurück. Unl. in W., l. in Säuren. Konstitution:  Boutzoureano.

		Boutzoureano	
UO_3	55.56	55.83	55.65
SeO_2	32.27	31.76	31.98
H_2O	12.16	12.41	12.01
$2UO_3,3SeO_2,7H_2O$	99.99	100.00	99.64

γ) $3UO_3.5SeO_2.7$ (und 9)H_2O. — Digeriert man a, β) mit 25.66% bis zu 77% seines Gewichts an SeO_2 und mit W. bei 60°, so verwandelt es sich, ohne sich erheblich zu lösen, in ein schön gelbes, aus mkr. Kristallen bestehendes, in W. unl. Pulver. Es enthält 7 Mol. H_2O, wenn man 51.3% oder 77% SeO_2, 9 Mol., wenn man 25.66% anwandte. Beide Salze halten bei 100° 1 Mol. H_2O zurück. Gef. 6.61 und 6.19% Verlust an H_2O bei 100° bei dem ersten, 8.83% bei dem zweiten Salz (ber. für 6 und 8 Mol. 7.02 und 9.24). Nilson.

			Nilson
$3UO_3$	864	55.92	55.87
$5SeO_2$	555	35.92	35.54
$7H_2O$	126	8.16	
$3UO_3,5SeO_2,7H_2O$	1545	100.00	

			Nilson
$3UO_3$	864	54.65	55.28
$5SeO_2$	555	35.10	34.19
$9H_2O$	162	10.25	
$3UO_3,5SeO_2,9H_2O$	1581	100.00	

δ) $UO_3,2SeO_2,H_2O$. — 1. Konz. wss. SeO_2 löst in der Kälte nur wenig $UO_2(OH)_2$ und scheidet nach raschem Filtrieren wenig hellgelbe Kristalle ab. Besser trägt man fein gepulvertes $UO_2(OH)_2$ in Anteilen in sd. wss. SeO_2 ein, wobei heftige Umwandlung erfolgt. — 2. Man kocht wss. UO_2Cl_2 mit konz. wss. SeO_2. Die Verb. scheidet sich schon während des Kochens, besonders reichlich aber beim Erkalten ab. — Mkr. gut ausgebildete prismatische zitronengelbe Kristalle. Verliert beim Glühen Säure, bläht sich zur weißgelben porösen M. auf und verändert sich dann nicht weiter. Ganz unl. in W. und überschüssiger seleniger Säure. Sendtner (*Verbb. des Urans, Dissert., Erlangen* **1877**, 23; *Ann.* **195**, 325; *J. B.* **1879**, 292).

			nach	(1)	Sendtner (1)	(2)
UO_3	288	54.54		53.76	53.15	54.74
$2SeO_2$	222	42.04		41.51	40.82	40.76
H_2O	18	3.42				
$UO_3,2SeO_2,H_2O$	528	100.00				

C. *Uranselenate.* a) *Uranoselenat.* — Noch nicht rein erhalten. — $U(OH)_4$ (durch Fällung von $U(SO_4)_2$ mit NH_3 erhalten) ist unl. in verd., ll. in sehr konz. H_2SeO_4. Die Lsg., die schnell rot wird und in einigen Stunden Se absetzt, wird durch A. nur teilweise gefällt, während der größte Teil in Uraniselenat übergeht. Löst man den mit A. gewaschenen und filtrierten Nd. in verd. H_2SeO_4 und dunstet an trockner Luft ab, so erhält man einige grüne sehr kleine Kristalle, aber inmitten von sehr viel Se-Pulver. G. Wyrouboff (*Bull. soc. franç. minér.* **32**, (1909) 346).

b) *Uranylselenate.* — Die von Sendtner durch Auflösen von UO_3 in Selensäure-Lsg. erhaltenen Selenate sind unzweifelhaft Gemenge. S. M. Jörgensen (ds. Handb., 6. Aufl., II, 2, 401).

α) *Normal.* $(UO_2)SeO_4,xH_2O$. — Entsteht als firnisartige M., wenn die gesättigte Lsg. von $UO_2(OH)_2$ in H_2SeO_4, auf dem Wasserbad stark eingeengt, im Exsikkator eintrocknet. — Gef. (im Mittel aus 2 Bestt.) 58.85% UO_2, 26.8 SeO_4. UO_2: $SeO_4 = 1 : 1.1$. Sendtner.

β) *Sauer.* β¹) $2(UO_2)SeO_4,H_2SeO_4,12H_2O$ (?). — Nebenprod. bei der Darst. von β²). — Grüngelbe, schwierig trocknende und sehr leicht verwitternde Nadeln; vielleicht ein Gemenge von Uranyl- mit Uranosalz (s. Analyse). Geht anscheinend schnell in β²) über. Sendtner.

β²) $(UO_2)SeO_4,H_2SeO_4,18H_2O$. — ($U_3O_8$ löst sich in konz. H_2SeO_4 nur schwer, leicht dagegen wird $UO_2(OH)_2$ gelöst.) Eine Lsg. von $UO_2(OH)_2$ in w. verd. H_2SeO_4 wird auf dem Wasserbad zum Syrup eingedunstet und die stark saure Lsg. einige Tage bei 0° bis 4° sich selbst überlassen. — Hellgelbe zähe wawellitähnliche, an wärmerer Luft schnell zerfließende Massen. Sendtner.

β¹)		Sendtner		
UO_2	45.6	41.99		44.2
SeO_4	36.1		35.7	36.19
H_2O	18.1			
$2(UO_2)SeO_4,H_2SeO_4,12H_2O$	99.8			

β²)		Sendtner (Mittel)
UO_2	30.73	31.29
SeO_4	32.4	30.84
H_2O	36.63	
$(UO_2)SeO_4,H_2SeO_4,18H_2O$	99.76	

III. Uran, Selen und Stickstoff. A. *Ammoniumuranylselenit.* $(NH_4)_2(UO_2)(SeO_3)_2$. — Ammoniumuranat löst sich beim Erwärmen leicht in wss. SeO_2. Die eingeengte Lsg. liefert neben konz. H_2SO_4 eine Kristallkruste. Dampft man zu stark ein, so ist dem Salz saures Uranylselenit beigemischt. — Etwas dunkler gelb als das K-Salz. Mkr. durchsichtige Tafeln. Unl. in W. — Gef. 6.80% NH_4, 48.11 UO_2 (ber. 6.41, 48.40). SENDTNER.

B. *Ammoniumuranylselenat.* $(NH_4)_2(UO_2)(SeO_4)_2,2H_2O$. — Darst. wie beim Kaliumsalz. — 1. Am einfachsten durch Eintragen von Ammoniumuranat in verd. H_2SeO_4, bis keine Lsg. mehr stattfindet. — 2. Weniger rein (mit überschüssigem Ammoniumselenat) durch Zers. von Ammoniumuranylkarbonat mit H_2SeO_4. — 3. Ähnlich wie nach (1), nur umständlicher, durch Zusatz von Ammoniumselenat zur Lsg. von UO_3 in möglichst wenig überschüssiger H_2SeO_4. — Gelbe kristallinische Warzen oder Krusten. Ll. in W. — Gef. (Mittel) 6.5% NH_4, 43.36 UO_2, 44.85 SeO_4 (ber. 5.73, 43.11, 45.48). SENDTNER.

Uran und Fluor.

I. Uranfluoride. A. *Allein.* a) *Uransubfluorid von unbekannter Zusammensetzung.* — UFl_4 entwickelt beim Erhitzen im trocknen H-Strom HFl und hinterläßt einen rötlichbraunen Rückstand, der, wiederholt gepulvert und in H erhitzt, rötlich wird. — In W. völlig unl. Wird kaum von Säuren, außer von konz. HNO_3 angegriffen. C. BOLTON (*Fluorine comp. of U, Berlin* **1866**, 15; *Ber. Berl. Akad.* **1866**, 299; *J. B.* **1866**, 209).

b) *Urandifluorid.* $UFl_2,2H_2O$. — Bei der Elektrolyse einer wss. mit HCl angesäuerten Lsg. von Uranylchlorid zwischen Pt-Elektroden mit Diaphragma nach 5 bis 6 Stunden bei 8 Volt auf Zusatz von überschüssiger HFl. — Grüner Nd. — Gef. 72.17% U, 11.69 bzw. 11.12 Fl (ber. 72.60, 11.37). GIOLITTI u. AGAMENNONE (*Atti dei Linc. Rend.* [5] **14** I, 114, 165; *C.-B.* **1905** I, 1130).

c) *Urantetrafluorid. Uranofluorid.* UFl_4. α) *Wasserfrei.* — Von HERMANN entdeckt, aber für UFl_6 gehalten, von BOLTON erkannt. — 1. Beim Behandeln von U_3O_8 mit HFl unter heftiger Rk. (und erheblicher Wärmeentw., BOLTON). α) scheidet sich ab, Uranylfluorid bleibt gelöst. HERMANN (*Uranverbb., Göttingen* **1861**, 32; *J. B.* **1861**, 260). Das so erhaltene Pulver ist wegen feiner Zerteilung auch nach langem Kochen mit der Fl. kaum filtrierbar. BOLTON. Aus der neben α) erhaltenen gelben Lsg. ist β-UO_2Fl_2 [vgl. aber B.)] isolierbar. Die Angaben von DITTE [s. unter B.)], das grüne Pulver sei UO_2Fl_2 und die Einw. finde unter H-Entw. statt, sind falsch. SMITHELLS (*J. Chem. Soc.* **43**, (1883) 125). — 2. Beim Behandeln von UO_2, HERMANN, oder 3. von Uranohydroxyd, BOLTON, mit HFl. Das erste wird sehr langsam in der Kälte, leichter beim Erwärmen angegriffen, HERMANN, das letztere augenblicklich; beide Prodd. sind kaum filtrierbar. BOLTON. — 4. Man löst Ammoniumuranat oder Ammoniumuranylkarbonat in HFl und kocht die gelben Lsgg. oder die nach (1) durch Einw. von HFl auf U_3O_8 erhaltenen mit $SnCl_2$ in einer Platinschale, so lange sich α) absetzt. Versetzt man während der Reduktion mit HFl in Anteilen, so wird U willig als α) abgeschieden. Die Fl. enthält nur $SnCl_4$. So dargestellt, läßt es sich sehr leicht auswaschen. BOLTON. [Vgl. a. II, A.)]

Grünes amorphes Pulver, HERMANN, das sich beim Erhitzen an der Luft, ohne zu schmelzen, in U_3O_8 verwandelt. Wasserfrei, aber wegen feiner Verteilung hygroskopisch. BOLTON. Nach HERMANN enthält es W., das erst über 200° entweicht. Unl. in W., kaum l. in verd. Säuren, in konz. H_2SO_4 erst beim Erhitzen unter Entw. von HFl, leicht und heftig in w. konz. HNO_3, HERMANN,

auch in der letzteren langsam. Bolton. Beim Kochen mit NaOH scheidet es $U(OH)_4$ ab. Bolton.

β) *Mit 1 Mol. H_2O(?).* — HFl scheidet aus wss. UCl_4 einen grünen, sehr voluminösen Nd. ab, der beim Trocknen in der Luftleere oder bei 100° sehr an Vol. verliert. — Etwas heller als α). Bolton.

	Ber. von Bolton		Bolton		Smithells
α)	Bei 100°		(1) Mittel	(4) Mittel	
U	240	75.95	73.6	75.95	74.03
4Fl	76	24.05	22.5	24.00	25.73
UFl_4	316	100.00	96.1	99.95	99.76

β)	Bei 100°		Bolton	
U	240	71.86	71.8	72.1
4Fl	76	22.76		
H_2O	18	5.38		
UFl_4,H_2O	334	100.00		

Das nach (1) dargestellte Salz α) war wegen Schwierigkeit des Auswaschens kaum rein. Bei β) fielen die Bestt. des H_2O nicht befriedigend aus. Bolton.

d) *Uranhexafluorid. Uranifluorid.* UFl_6. — Entstehung s. unter B). — Gef. 67.72% U, 32.28 Fl (ber. 67.78, 32.22). Ditte (*Compt. rend.* **91**, (1880) 115; *Ann. Chim. Phys.* [6] **1**, (1884) 338).

B. *Uranifluorid-Fluorwasserstoff.* UFl_6,2HFl. — Wird U_3O_8 mit überschüssiger konz. HFl behandelt, so findet in der Kälte langsam, schneller beim Erwärmen auf 50° unter schwacher Entw. von H Einw. statt unter B. von grünem UO_2Fl_2 [s. dieses; vgl. aber A, c, α)] und einer gelben Fl., aus der nach dem Verjagen der überschüssigen HFl die Verb. erhalten wird. (U_3O_8 wird zunächst zers. in UO_3 und UO_2; UO_3 gibt mit überschüssiger HFl die Verb. B.); UO_2 verbindet sich mit HFl unter Entw. von H zu UO_2Fl_2: $U_3O_8 + 18HFl = 2(UFl_6,2HFl) + UO_2Fl_2 + 6H_2O + H_2$. — Gelbe durchsichtige Kristalle. Schm. beim Erhitzen im geschlossenen Pt-Tiegel zuerst zu einer gelben Fl., darauf entstehen sehr langsam unter Entw. von HFl Spuren von weißem $UOFl_4$ [s. C.)]. Bei Zutritt der Luft entsteht sehr schnell ein Gemenge von schwarzen glänzenden Kristallen von UO_2 und von unzers. UFl_6, das sich leicht in W. löst und Kristalle gibt. Wird durch H_2O_2 nicht verändert. — Gef. 60.98% U, 0.62 H, 38.40 Fl (ber. 60.91, 0.52, 38.57). Ditte.

II. Uran, Fluor und Sauerstoff. A. *Uranooxyfluorid.* $UOFl_2,2H_2O$. — 1. Durch Behandeln von U_3O_8 — dargestellt aus Uranylacetat oder Ammoniumuranylkarbonat durch Glühen — mit überschüssiger 30%ig. HFl. Im Verlauf von etwa 2 Stunden Verwandlung in ein grünes unl. Pulver, das aus einem schweren gelbgrünen (vielleicht UFl_4) und einem leichteren blaugrünen, der Verb. A.), besteht. Trennung durch Dekantieren der Fl., in der A.) suspendiert ist. — 2. Eine wss. Lsg. von Uranylformiat, erhalten durch Lsg. von UO_2 [?] in wss. Ameisensäure, wird 2 Tage lang bis zur Grünfärbung dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt und dann mit HFl behandelt. — 3. Bei der elektrolytischen Reduktion einer Lsg. von UO_3 in überschüssiger HFl. — Blaugrünes Pulver. Bei mäßigem Glühen entsteht U_3O_8. Giolitti u. Agamennone.

	Berechnet nach		Giolitti u. Agamennone Gefunden			
			(1)		(2)	(3)
U	72.60	72.61	72.09	71.75	72.15	72.41
Fl	11.57	12.81	12.14	11.36	11.28	12.22

B. *Uranylfluorid.* UO_2Fl_2. a) *Wasserfrei.* — 1. Wie unter UFl_6,2HFl angegeben. Ditte. — 2. Langsamer und schwieriger als nach (1) durch Einw. von h. konz. HFl auf UO_2. Ditte. — 3. Durch sehr schnelles Erhitzen von 1 g UFl_4 im geschlossenen Pt-Tiegel und Erkaltenlassen nach 5 Minuten. — 4. Aus der bei der Einw. von HFl auf das grüne U_3O_8 [vgl. UFl_4, S. 1107] entstehenden gelben Lsg. durch Abdampfen der über-

schüssigen HFl. Smithells. — Sehr feines leichtes grünes Pulver. Schwer auszuwaschen, weil es die Filterporen verstopft. Schm. im geschlossenen Tiegel bei Rotglut, liefert bei Hellrotglut neben schwarzen Kristallen von UO_2 ein Sublimat von $UOFl_4$. Bei Rotglut in H verliert es allmählich sein Fl unter Hinterlassung von krist. UO_2. Unvollständige Zers. liefert $UOFl_4$. Unl. in W.; swl. in HFl und anderen verd. Säuren; l. in einem Gemisch von verd. H_2SO_4 und Königswasser. Swl. in sd. HCl; diese Lsg. gibt mit NH_3 einen grünlichbraunen Nd. von Uranohydroxyd. Ditte.

α-Uranylfluorid. — Nach (3) weißes kristallinisches Sublimat. Geht beim Erhitzen an der Luft allmählich in das grüne U_3O_8 über. Sehr hygroskopisch; sll. in W. mit gelber Farbe. Liefert mit KFl die Verb. $3KFl,UO_2Fl_2$. Identisch mit dem $UOFl_4$ von Ditte, welche Formulierung falsch ist. Smithells.

β-Uranylfluorid. — Entsteht nach (4). (Konnte durch Kalzinieren von $UOFl_2,2H_2O$ nicht erhalten werden. Giolitti u. Agamennone.) — Hellgelbe seifenartige M., nur einmal beim Verdunsten in der Luftleere über H_2SO_4 und CaO als halbkristallinische M. von dem $CdBr_2$ ähnlichen Blättchen mit Perlmutterglanz erhalten, die getrocknet am besten auf die Formel UO_2Fl_2 stimmt. Gibt beim Erhitzen U_3O_8, im geschlossenen Tiegel langsam UO_2. Sll. in W. und in A. Bildet mit einem Gemenge von normalem und saurem Kaliumfluorid dasselbe $3KFl,UO_2Fl_2$ wie die α-Modifikation. Smithells.

	Ber. von Ditte	Ditte	Smithells	
	nach	(1) und (2)	(3)	(4)
U	77.42	77.54	77.57	79.91
O	10.32	10.22	11.69	10.71
Fl	12.26	12.24		
UO_2Fl_2	100.00	100.00		

b) *Wasserhaltig.* α) *Mit unbestimmter Menge H_2O.* — Die gelbe Lsg. des UO_3 in wss. HFl (oder die nach (1) unter I, A, c, α) erhaltene, Bolton) läßt beim Abdampfen eine weiße, nicht kristallinische, pulvrige Rinde auswittern, die nach dem Austrocknen unverändert in W. l. ist. Berzelius (*Pogg.* **1**, (1824) 34). L. in A.; diese Lsg. hinterläßt beim Verdunsten eine gelbe durchsichtige amorphe, sehr zerfließliche Masse. Das Salz enthält bei 100° noch H_2O. Beim Erhitzen an der Luft hinterläßt es U_3O_8. Bolton. — Die Lsg. liefert mit Metallfluoriden kristallinische Doppelsalze. Berzelius. Sie wird beim Erhitzen mit Sn und HCl unter Abscheidung von UFl_4 reduziert. Bolton.

β) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Durch Verdampfen der bei der Rk. zwischen U_3O_8 und HFl sich gelb färbenden Lsg. — Gef. 69.78% U, 10.26 Fl (ber. 69.24, 11.03). Giolitti u. Agamennone.

C. $UOFl_4$[?]. — Ist identisch mit nach (3) dargestelltem α-UO_2Fl_2. Smithells. — Sublimiert, wenn UO_2Fl_2 im geschlossenen Platintiegel auf Hellrotglut erhitzt wird. — Sehr leichte schneeige M. aus gelblichweißen durchsichtigen Nadeln. Schm. bei Rotglut und verflüchtigt sich bald darauf unter Verbreitung dicker weißer Dämpfe, die sich an den kälteren Tiegelteilen wieder verdichten. Geht beim Erhitzen an der Luft in das schwarze UO_2 [wohl U_2O_5. P.] über, bei schnellem Erhitzen bisweilen unter Beibehaltung seiner ursprünglichen Kristallgestalt. Sll. in W. mit gelber Farbe. — Gef. 72.24% U, 4.91 O, 22.85 Fl (ber. 72.28, 4.83, 22.89). Ditte.

III. Uran, Fluor, Stickstoff und Sauerstoff. A. *Ammoniumuranooxyfluorid.* NH_4UOFl_3,H_2O. — Durch elektrolytische Reduktion in der Classen'schen Schale der Lsg. von (5 bis 6 g) $(NH_4)_2(UO_2)(CO_3)_2$ in überschüssiger HFl nach dem Verdünnen (auf 100 ccm). — Grün. Beim schwachen Erwärmen im Pt-Tiegel Entw. von NH_4Fl-Dämpfen. Giolitti u. Agamennone.

	Berechnet				Giolitti u. Agamennone Gefunden					
NH_4	5.18						4.96	4.89	5.15	
NH_4Fl	10.65					10.87	11.01			
U	68.83				68.96	68.26				
Fl_3	16.41	16.26	16.51	16.66						
Fl_2	12.24*								12.16	12.35

*) In dem [nach dem Entweichen des NH_4Fl] erhaltenen Rückstand von $UOFl_2,H_2O$.

B. *Ammoniumuranylfluorid.* $(NH_4)_3(UO_2)Fl_5$. — 1. Durch Auflösen von Ammoniumuranat in HFl und Verdunsten neben konz. H_2SO_4 werden nur wenige deutliche Kristalle erhalten. Bolton. — 2. Analog der K-Verb. Es wird aber schon durch eine verhältnismäßig geringe Menge von saurem NH_4Fl aus einer Lsg. von $(UO_2)(NO_3)_2$ sofort das tetragonale Salz gefällt. Wahrscheinlich sind die dem triklinen und rhombischen Kaliumuranylfluorid entsprechenden NH_4-Salze nicht existenzfähig. Baker (*J. Chem. Soc.* **35**, (1879) 767; *Ann.* **202**, (1880) 240; *J. B.* **1879**, 184). — 3. Durch Verdunstenlassen einer Lsg. von Ammoniumdiuranat in HFl und Umkristallisieren. Bürger (*Beiträge zur Kenntnis der Uranyldoppelsalze, Dissert., Bonn* **1904**). — Tetragonal. Kristallform sehr ähnlich der des quadratischen Kaliumsalzes, sodaß höchstwahrscheinlich damit isomorph. Gewöhnlich Drillinge mit Abstumpfungen der Polecken durch c{001}. (111):(1$\bar{1}$1) = 71° bis 72°. [Vgl. a. P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1906**, I, 589).] $D.^{20}$ 3.186. Doppelbrechend. Baker. Die undeutlich kristallinische gelbliche M. hinterläßt beim Erhitzen auf dem Pt-Blech U_3O_8; im Probierrohr gibt sie zuerst W. ab, dann sublimiert NH_4Fl, und es hinterbleibt auch hier U_3O_8. Ll. in W., weniger in HFl, unl. in Alkohol. Bolton. Gegen W. beständig. Verhalten gegen W:

t°	In 100 g Lsg. gef. NH_4	In 100 g Lsg. gef. UO_2	$3NH_4Fl,UO_2Fl_2$ aus der Analyse	In der Lösung $NH_4 : UO_2$
27	1.30	6.53	10.11	3.00 : 1
81.3	a) 2.69	13.32	20.63	3.04 : 1
	b) 2.68	13.42	20.78	3.01 : 1

Dieser Befund stimmt mit den Schlüssen von Miolati u. Alvisi aus der Leitfähigkeits-Best. überein. Bürger. Differenz der mol. Leitfähigkeiten für die Verdd. 1024 und 32 l: $\Delta = 29.1$. Alles übrige wie beim K-Salz. Miolati u. Alvisi (*Atti dei Linc. Rend.* [5] **6**, 376; *J. B.* **1897**, 715).

		Baker		Bürger		
					Berechnet	Gefunden
NH_4	12.86	12.75	12.56	NH_4	12.84	12.75
U	57.02	56.90 56.46 / 57.18 57.24	57.39	UO_2	64.57	64.14
O	7.60					
Fl	22.52		21.90			
$(NH_4)_3(UO_2)Fl_5$	100.00					

Uran und Chlor.

I. Uranchloride. A. UCl_3. *Urantrichlorid. Bzw.* U_2Cl_6. — 1. Man erhitzt UCl_4 in einem Rohr fast bis zum Verdampfen im trocknen H-Strom, so lange sich noch HCl bildet. Peligot. Absolute Reinheit des H, vor allem Abwesenheit jeder Spur von O Bedingung. Dies wird erreicht, indem man den H aus reinstem Stangenzink und ausgekochter H_2SO_4 entwickelt, durch ein System von Waschflaschen mit Pyrogallol-Lsg. und H_2SO_4, durch eine glühende, mit Cu-Draht beschickte Röhre und endlich über P_2O_5 leitet. Löbel (*Über Halogenverbb. des Urans, Dissert., Berlin* **1907**); Rosenheim u. Löbel (*Z. anorg. Chem.* **57**, 234; *C.-B.* **1908** I, 1150). — 2. Beim Glühen des UCl_4 in NH_3-Gas. Rammelsberg. Die Verb. enthält dann auch Stickstoff. Uhrlaub (*Verbb. einiger Metalle mit Stickstoff, Göttingen* **1859**, 27). — 3. Durch Reduktion von Uranylsalzen mit Zn und HCl. Zimmermann (*Ann.* **213**, (1882) 300). Pb und HCl wirken ebenso kräftig und schnell. Stolba (*Listy chem.* **11**, 225; *C.-B.* **1887**, 1240). — Dunkelbraune grobfaserige wenig flüchtige M. Sll. in Wasser. Peligot. Dunkelrote glänzende sehr hygroskopische Nadeln. Rosenheim u. Loebel. Die purpurne Lsg. verwandelt sich in einigen Augenblicken unter Entw. von H und Abscheidung eines roten Pulvers, das wohl ein Oxyd des U ist, in die grüne Lsg. des UCl_4. Peligot. Höchst charakteristisches Absorptionsspektrum. Außerordentlich unbeständig. Zimmermann. Mit konz. HCl purpurrote Lsg., wesentlich haltbarer als die wss. L. in Eisessig mit schön roter Farbe. Rosenheim u. Loebel. [Vgl. a. unter B.) und C.) sowie unter II.]

	Berechnet von					
	Loebel	Peligot	Peligot		Loebel	Rosenheim u. Loebel
U	69.25	69.4	68.4	69.0	69.18*	69.18
Cl	30.75	30.3	30.8	30.5	30.76	30.76
UCl_3	100.00	99.7	99.6	99.5	99.94	99.94

* Im Original steht dafür [wohl durch einen Druckfehler] 70.18.

B. UCl_4. *Urantetrachlorid. Uranochlorid. Einfach-Chloruran.* — Trockner HCl wirkt nicht auf glühendes UO_2.

α) *Darst. von kristallisiertem* UCl_4. — 1. U verbrennt unter lebhaftem Feuer in Cl zu UCl_4. Peligot. — 2. Man leitet trocknes Cl über ein inniges Gemenge von irgend einem Uranoxyd mit Kohle, das in einem schwer schmelzbaren Glasrohr zuerst gelinde, um alle Feuchtigkeit zu entfernen, dann im rascheren Cl-Strome heftig und anhaltend erhitzt wird. Das neben CO_2, CO und Cl in roten Dämpfen sich verflüchtigende UCl_4 verdichtet sich in dem Rohr nahe dem erhitzten Teil. Peligot. Entfernter von der Kohle setzt sich nadeliges, und noch weiter entfernt pulvriges UCl_5 ab. Roscoe. Man schm. das Rohr zwischen UCl_4 und Kohle und an der anderen Seite zu. Peligot. Nimmt man auf 1 T. U_3O_8 höchstens $^1/_4$ T. C, so ist auch das nahe dem Gemenge abgesetzte UCl_4 mit nur wenig C gemengt. Da wo das [nicht ganz luftfreie] Cl zum Gemenge tritt, bilden sich lange Nadeln von UO_2Cl_2. Rammelsberg. Aus UO_3 mit überschüssiger Tierkohle im Cl-Strome unter Anwendung derselben Apparatur wie beim UCl_5 [S. 1113]. Frei von C und unverändertem UO_3. Mit einmaliger Beschickung des Schiffchens 25 g UCl_4. Loebel (*Über Halogenverbb. des Urans, Dissert., Berlin* **1907**). — 3. Durch mehrstündiges Erhitzen von UO_3 in Cl, das mit S_2Cl_2-Dämpfen gesättigt ist [Apparatur im Original]. Nach beendeter Chlorierung entfernt man die Nebenprodd. (wie UCl_5, UO_2Cl_2 und S) durch Erhitzen und gewinnt das UCl_4, das mit Sulfiden gemischt zurückbleibt, durch Sublimation. Loebel. Ebenso aus U_3O_8. Der abgeschiedene S kann leicht durch Erhitzen der ganzen Röhre entfernt werden. A. Colani (*Ann. Chim. Phys.* [8] **12**, (1907) 59). [Letzterer mit ge-

ringen Abweichungen in der Apparatur. Beide Autoren sind unabhängig voneinander darauf verfallen, dieses allgemein für die Darst. wasserfreier Metallchloride zuerst von Matignon u. Bourion (*Compt. rend.* **138**, (1904) 631; *Ann. Chim. Phys.* [8] **5**, (1905) 127) angegebene Verf. für die Darst. des UCl_4 zu benutzen.] — 4. Versucht man, UCl_3 durch Erhitzen des U_3O_8 in einem Gemisch der Dämpfe von S_2Cl_2 und einem großen Überschuß von S darzustellen, so verläuft die Rk. um so schwieriger, je mehr S-Dämpfe vorhanden sind, und liefert schließlich der Hauptsache nach UCl_4. A. Colani. — 5. Durch Einw. von CCl_4 auf Uranoxyde nach der Methode von Demarçay und von L. Meyer (*Ber.* **20**, (1887) 681). Überschreitet man Dunkelrotglut, so erhält man ein von Oxyd und (entgegen Demarçay) von C freies sehr reines Prod. Colani. Entsteht zugleich mit UCl_5 bei der Einw. von CCl_4-Dämpfen auf UO_3 bei 360°. Camboulives (*Compt. rend.* **150**, 175; *C.-B.* **1910** I, 989). — 6. Während die anderen Methoden UCl_5 als Nebenprod. liefern, erhält man aus UO_2, allerdings sehr umständlich, ein sehr reines Präparat. Colani. — 7. Beim Erhitzen von UCl_5 in trockenem CO_2 auf 235°. Roscoe. [Vgl. a. Zimmermann (*Ber.* **14**, (1881) 1938; *Ann.* **216**, (1883) 8) und bei UBr_4 (S. 1120)]. — 8. Durch Zusatz einer geringeren Menge A. zu einer Lsg. von Uranylhydroxyd oder U_3O_8 in HCl bei Einw. des Sonnenlichtes. Fällen mit Ae. Der bei der Fällung mitgerissene Ae. ist schwer zu entfernen. Aloy (*Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 613). Vgl. Darst. (4) unter β).

β) *Darstellung in Lösung.* — 1. Versetzt man Ammoniumuranat oder Ammoniumuranylkarbonat mit doppelt so viel konz. HCl wie zum Lösen erforderlich ist, dann mit 1 Vol. W., etwas H_2PtCl_6 und feinen Kupferdrehspänen im Überschuß, und kocht eine Viertelstunde, bis die Fl. mit W. sogleich CuCl abscheidet, so erhält man durch Verd. mit W., Erkaltenlassen, Filtrieren und Einleiten von H_2S in das Filtrat eine kupferfreie UCl_4-Lsg., die man durch lebhaftes langes Kochen von H_2S befreit. Die Lsg. wird von NH_4Cl befreit durch Fällen mit NH_3 und Auflösen des abgeschiedenen $U(OH)_4$ in HCl. Arendt u. Knop (*C.-B.* **1857**, 164). — 2. Statt Cu verwendet man zur Reduktion neutraler Uranylsalze noch besser hydroschweflige Säure. Der weißgrüne Nd. löst sich in HCl dunkelgrün. Kohlschütter u. Rossi (*Ber.* **34**, 1472; *C.-B.* **1901** II, 190). — 3. Durch Reduktion von UO_2Cl_2 mit $NaHSO_3$ [vgl. $U(SO_4)_2,4H_2O$ (S. 1093)]. Aloy u. Auber (*Bull. soc. chim.* [4] **1**, 569; *C.-B.* **1907** II, 883). — 4. Die zitronengelbe Lsg. von UO_2Cl_2 in Ae. trübt sich in direktem Sonnenlichte schnell und scheidet bei längerem Stehen fast sämtliches U als salbendicke schwarzgrüne Fl. ab, die sich nach dem Abgießen des Ae. in W. löst. Gehlen (*Gehl.* **3**, (1807) 569).

γ) *Eigenschaften.* — Nach (1) bis (3) unter α) dunkelgrüne metallglänzende tesserale Oktaeder, Peligot, Loebel; bei schnellem Chlorstrome grünes Kristallpulver. Sendtner. Lage und Intensität der Banden des Absorptionsspektrums: Becquerel (*Compt. rend.* **101**, (1885) 1254). In der Glühhitze in roten Dämpfen sublimierbar. Peligot. DD. gef. 13.33 (ber. 13.21). Zimmermann. Mol.-Gew. (nach der osmotischen Methode in sd. Wismutchlorid-Lsg.) gef. 373 (ber. 380.3) Rügheimer u. Gonder (*Ann.* **364**, (1908) 45; *C.-B.* **1909** I, 509). — Wird durch K und Na (S. 1048), sowie durch Al zu U reduziert. Peligot (*Compt. rend.* **42**, (1856) 73). Der Dampf greift glühendes Al nicht an. Hermann. Trockner H_2S zers. zu US_2 und HCl. Hermann. [Vgl. S. 1087.] — Läßt beim Glühen in Wasserdampf Uranoxyd zurück. Kunheim (*Einw. d. Wasserdampfs auf Chlormetalle, Göttingen* **1861**; *J. B.* **1861**, 149). Mit den Wasserstoff-Verbb. der Metalloide der

zweiten und dritten Gruppe findet leicht, besonders bei Rotglut, doppelte Umsetzung statt, unter B. von Sulfid, Selenid usw. und Entw. von HCl, ebenso mit den zweiwertigen Verbb. derselben. Mit K, Na, Mg, Al, Sn, Sb bei Rotglut B. der Metallchloride und derselben binären Verbb. des U. Reagiert auf trockenem Wege mit O-Verbb. fast immer unter B. von UO_2 und eines Chlorids. Die Doppelchloride geben mit Wolframsäure UO_2 und flüchtige Cl-Verbb. des W, analog mit wasserfreien Arsenaten. A. Colani.

Verbreitet an der Luft Nebel von HCl, noch stärker, wegen der Wärmeentwicklung, bei Zusatz von W. Ll. in Wasser, Peligot, Zimmermann, unter Zischen, Rammelsberg, mit dunkelsmaragdgrüner Farbe. Peligot. Viel beständiger als UCl_5. An feuchter Luft leicht zerfließlich zu einer smaragdgrünen Fl. In diesem Zustande offenbar vollständig hydrolysiert, ersichtlich an stark saurer Rk., deshalb bisher aus wss. Lsgg. keine Doppelsalze (mit Alkalichloriden, Peligot). Zur Darst. von Doppelverbb. würden Lsg.-Mittel notwendig sein, die keine Hydrolyse verursachen. Loebel. — Die Lsgg. verlieren beim Verdunsten bis zur Trockne (Eindampfen, Loebel) viel HCl und hinterlassen einen amorphen, völlig in W. l. Rückstand (von Uranohydroxyd, Loebel), der bei weiterem Erhitzen an der Luft zu Uranouranioxyd wird. Auch beim Verdunsten in der Luftleere bleibt ein amorpher grüner harzähnlicher zerfließlicher Rückstand, nicht aber wasserfreies UCl_4. Peligot. Beim Kochen entwickelt die Lsg. HCl, setzt ein schwarzes, sehr zartes, durch das Filter gehendes Pulver ab, anscheinend UO_2 [Hydroxyd, P.], wird braun, undurchsichtig und behält diese Farbe 24 Stunden. Berzelius. Tropft man die grüne Lsg. in vorher zum völligen Sieden erhitztes W., so entfärbt sie sich und scheidet sämtliches Uran als UO_2 [Hydroxyd, P.] ab. Arendt u. Knop. In der Kälte hält sich die Lsg., wenn sie eisenfrei ist, monatelang, ohne durch die Luft oxydiert zu werden. Enthält sie Eisen [$FeCl_2$], so oxydiert sich dieses und wird von UCl_4 wieder reduziert, bis die Umwandlung in $FeCl_3$ und UCl_5 vollständig ist. Arendt u. Knop. [Das sonstige Verhalten der Lsg. s. bei den Uranosalzen (S. 1062).] — L. mit hellgrüner Farbe in A. (unter teilweiser Alkoholyse), Aceton, Essigester, Benzoësäureester. Unl. in Ae., Chloroform, Bzl. Die Alkoholyse kann wesentlich herabgesetzt werden durch Sättigung des A. mit Halogenwasserstoff. Aus solchen Lsgg. leicht organische Doppelhalogenide. [Vgl. unter U und C]. Loebel. — Mol.-Verbb. mit organischen Substanzen wie bei $SnCl_4$, $ThCl_4$, $TiCl_4$ konnten nicht erhalten werden. Loebel.

	Berechnet von Loebel	Peligot (Mittel)	Zimmermann	Loebel nach (α,2)	(α,3)
U	62.71	63.09	62.57	62.50	62.33
Cl	37.29	37.86	37.30	37.07	37.12
UCl_4	100.00	100.95	99.87	99.57	99.45

	nach	(α,3)		A. Colani (α,4)	(α,5)	(α,6)
U	62.8	63.9	62.9	63.8	62.9	62.8
Cl	37.1	36.0	37.2	35.7	37.1	37.1
UCl_4	99.9	99.9	100.1	99.5	100.0	99.9

C. UCl_5. *Uranpentachlorid.* — 1. Bildet sich gleichzeitig mit UCl_4 bei mäßigem Erhitzen eines Gemisches aus irgendeinem Oxyd oder Oxychlorid des U mit C in trockenem Cl. Roscoe (*Ber.* **7**, 1131; *J. B.* **1874**, 284). Das so erhaltene Gemenge von UCl_4 mit untergeordneten Mengen UCl_5 wird weiter mit Chlor behandelt. Man bringt es in den einen 55 cm langen Schenkel eines knieförmig gebogenen, am Knie oben mit seitlichem

Ansatz versehenen Glasrohres, während man in dem anderen 25 cm langen Schenkel fl. Cl kondensiert, und schmilzt den Ansatz dann ab. Der letztere Schenkel wird auf 0° gehalten, der erstere im eisernen Schießrohr langsam, schließlich mit einem Teclu-Brenner erhitzt. UCl_4 geht dann vollständig in UCl_5 über, das sich im oberen Teil des erhitzten Schenkels absetzt, und nach Abkühlung des fl. Cl, Öffnen des Ansatzes und Verdunsten des Cl leicht aus der Röhre herausgenommen werden kann. Ruff mit Heinzelmann (*Ber.* **42**, 492; *C.-B.* **1909** I, 733). Man erhitzt 40 g eines innigen Gemisches von UO_3 (durch Erhitzen von Uranylnitrat dargestellt) mit überschüssiger Tierkohle in einem ausgeglühten Porzellanschiffchen im Cl-Strome, derart, daß zuerst nur UCl_4 entsteht. Das Cl geht zunächst durch zwei Waschflaschen, deren erste leere umgekehrt eingeschaltet ist, um ein Zurücksteigen der konz. H_2SO_4 zu verhindern, die sich in der zweiten befindet, dann durch ein mit P_2O_5 gefülltes U-Rohr und durch ein weites Kaliglasrohr, in dessen vordersten Teil sich das Schiffchen mit dem Rk.-Gemisch befindet. Daran schließt sich ein zweites Rohr zur Aufnahme der leicht flüchtigen Sublimations-Prodd., an dieses ein $CaCl_2$-Turm, um Eindringen von Luftfeuchtigkeit zu verhindern. Nach Verdrängung der Luft wird an der Stelle, wo sich das Schiffchen befindet, schwach erwärmt und nach 1 bis 2 Stunden die Temp. bis zur schwachen Rotglut gesteigert. Es entwickeln sich weiße Dämpfe von Oxychloriden, bald darauf vermischt mit rotbraunen von UCl_5 unter B. schön glänzender schwarzer tesseraler Oktaeder von UCl_3 im Schiffchen. Im Laufe eines Tages verwandelt sich UO_3 vollkommen in Chloride. Nachdem der Apparat nachts unter Luftabschluß gestanden hat, wird wieder erwärmt, diesmal unter dem Gemenge von Uranpenta- und -oxychlorid. Bei erhöhter Temp. gehen die Dämpfe aus dem Verbrennungsrohr in das zweite Rohr, das nunmehr durch ein anderes, sorgfältig getrocknetes ersetzt wird. (Das bisherige, nicht homogene Sublimat kommt für die Analyse nicht in Betracht.) Das Verbrennungsrohr wird von neuem erwärmt, diesmal dort, wo sich das Schiffchen befindet, bis zu heller Rotglut. UCl_5 sublimiert in den benachbarten Teil des Rohres. Das Schiffchen wird schnell aus dem Rohre entfernt und das UCl_4 in lebhaftem Cl-Strome bei schwacher Rotglut 4 bis 6 Stunden erwärmt. Nach dem Erkalten wird Cl durch CO_2 verjagt, das verjüngte [dem $CaCl_2$-Turm zugewandte] Ende des Sublimierrohres luftdicht verschlossen und der Inhalt des Kalirohres durch Neigen und Klopfen in das Sammelrohr gebracht. Erst jetzt wird der CO_2-Strom unterbrochen. Präparate, die nicht sofort weiter verarbeitet werden, müssen im Rohre eingeschlossen werden. Nur so erhält man reines UCl_5. Loebel. U_3O_8 wird im Gemisch mit $^1/_4$ T. Linden- oder Zuckerkohle verwendet. Das Wesentliche des Verf. besteht in der intermittierenden Anwendung einer Wasserstrahlpumpe. Durch den regelmäßigen Wechsel soll durch eine Art Schlämmprozeß das UCl_4 fortgeführt werden. [Apparatur im Original]. Pimmer (*Zur Charakterisierung des Uranpentachlorids, Dissert., Zürich* **1904**). — 2. Aus UO_3 durch CCl_4-Dämpfe bei 360° neben UCl_4. Camboulives.

Bei recht langsamem Cl-Strome lange dunkle Nadeln, die im auffallenden Lichte metallgrün, im durchfallenden prachtvoll rubinrot erscheinen, bei raschem Cl-Strom braunes leichtes Pulver, das bis zum entferntesten Teile des Rohrs fortgeführt wird. Roscoe. Tief sepiabraun, kristallinisch. Ruff mit Heinzelmann. Dissoziiert anscheinend schon bei Zimmertemp. in UCl_4 und Cl, wenn auch langsam. In der Luftleere bei 7 mm Druck und 70° flüchtig. Pimmer. Zerfällt beim Erhitzen für sich oder in trocknem CO_2 in UCl_4 und Cl; diese Dissoziation beginnt in CO_2 bei 120° und ist vollständig bei 235°. Erhitzen in trocknem NH_3 gibt eine schwarze stickstoffhaltige Verb. Roscoe. Flüchtig unter 7 mm Druck bei 70°. Die Mol.-Gew.-Bestt. durch Best. der DD. in der Luftleere und durch Best. der Erhöhung des Sdp. liefern keine befriedigenden Ergebnisse. Pimmer. — Sehr hygroskopisch. Ruff mit Heinzelmann. Zerfließt an der Luft schon nach wenigen Minuten zu einer gelblichgrünen Fl. L. in W. unter Zischen und Entw. von HCl-Dämpfen. Roscoe. Unter Zischen und Entw. von Cl und HCl klare Lsg. Diese trübt sich bei 45° und färbt sich beim Kochen schwarz durch B. von $U(OH)_4$. Nach längerem Kochen löst sich UCl_5 unter Entw.

von HCl mit schwach gelber Farbe. Pimmer. L. in absol. A. mit grüner Farbe. Unl. in trockenem Ae., Bzl., Nitrobenzol, Ätylenbromid. Wl. in CCl_4 und $CHCl_3$ mit gelber Farbe. L. in Benzoësäureester. Bei längerem Erhitzen Braunfärbung der Lsg. und Zers. L. in Aceton und Trichloressigsäure. Ebenfalls Braunfärbung beim Erwärmen. Am besten l. in Äthylacetat und Benzonitril. Ihr Kp. wird durch UCl_5 erniedrigt statt erhöht; dies deutet auf Veränderung des UCl_5. Wird beständiger durch tagelange Einw. von fl. Cl in geschlossenen Schießröhren. Loebel. L. in A. und Ae. wie in W. Die alkoh. und äth. Lsg. läßt sich einige Zeit ohne Farbenveränderung kochen. [So a. a. O., 73.] L. in A. mit grüner Farbe, die beim Kochen gelblich wird. [So a. a. O., 78.] L. in Essigsäure (gelblich bis grünlich), in Acetessigester (die grüne Farbe der Lsg. wird beim Kochen gelb), in Benzaldehyd (die klar dunkelgelbe Lsg. ändert sich nicht), in Aceton (schön grün), in Glycerin (beim Erwärmen auf etwa 50° mit klar grüner Farbe), in Benzylalkohol (spurenweise mit grünlicher Farbe), in Nitrobenzol (Spuren), in Benzonitril (leicht mit gelber Farbe), in Xylidin und p-Toluidin (beim Erwärmen). Unl. in Anilin, Bzl., Ligroin, Pyridin, Chinolin, Thioäthyläther, Thioamyläther und in CS_2, der zers. wird, wobei Geruch ähnlich dem des Schwefelchlorids auftritt. Pimmer. L. in vielen organischen O-haltigen Verbb. Wahrscheinlich sind in allen diesen Lsgg. primär Mol.-Verbb. (wie bei $SbCl_5$, WCl_5, $MoCl_5$) vorhanden, die aber, besonders bei Stoffen, die OH-Gruppen enthalten, schnell in Urano-Verbb. oder unter Entw. von HCl in Oxychloride übergehen. Loebel.

	Berechnet von						
	Jörgensen		Loebel	Pimmer	Roscoe (Mittel)	Loebel	
U	240	57.49	57.36	57.47	57.47	57.18	56.53
5Cl	177.5	42.51	42.64	42.64	42.32	42.46	41.93
UCl_5	417.5	100.00	100.00	100.00	99.79	99.64	98.46

			Pimmer					
U	55.66	56.75	56.74	57.38	57.48			
Cl						41.42	42.40	42.43

D. UCl_6. *Uranhexachlorid.* — Kann aus UCl_5 durch tagelange Einw. von fl. Cl im geschlossenen Schießrohr, selbst bei Ggw. von Katalysatoren, nicht erhalten werden. Loebel.

II. Uran, Chlor und Wasserstoff. *Lösung von UCl_3 in HCl.* — Durch Elektrolyse einer etwa 15%ig. Lsg. von UO_3 in HCl, D. 1.12, in einem Glasgefäß mit möglichst flachem Boden von etwa 10 cm Durchmesser und höchstens 7 cm Höhe. Als Anode dient ein Kohlenpol, der sich in einer porösen mit derselben HCl gefüllten Tonzelle befindet, die durch einen oberen Tubus von 3 cm Durchmesser in das Glasgefäß hineinragt. Es sind 3 andere, enge Tuben vorhanden. Durch den einen geht ein in Glasrohr eingeschmolzener Pt-Draht in kathodisches Hg, durch den zweiten wird CO_2 eingeleitet, der dritte ist für die entweichenden Gase bestimmt. [Zeichnung im Original]. Elektrolysiert wird mit 110 Volt und anfangs 1.5 bis 2 Amp. Die gelbe Lsg. färbt sich bald grün, nach einiger Zeit schmutzig-braungrün. Jetzt wird mit Eiswasser gekühlt, da sonst an der Kathode lebhafte Entw. von H auftritt, und nunmehr mit 0.75 bis 1 Amp. reduziert, bis auf Zusatz von HCl, D. 1.19, die purpurrote Farbe der UCl_3-Lsg. auftritt. Dauer bei frischer U-Lsg. 2 bis 3 Stunden. Hg-Ionen und metallisches Pt beeinflussen die Rk. stark negativ katalytisch. Rosenheim u. Loebel (*Z. anorg. Chem.* **57**, 234; *C.-B.* **1908** I, 1150). — Verhältnismäßig beständige Lsg. Durch Einw. von H_2O und organischen Lösungsmitteln (wie Aceton, Ae., A.) Grünfärbung unter H-Entw. H_3PO_4 und Oxalsäure fällen unter Entw. von H Salze von vierwertigem U, NH_3 anfangs braunes Hydroxyd, wahrscheinlich $U(OH)_3$, das sich jedoch sofort grün färbt. Rosenheim u. Loebel.

III. Uran, Chlor und Sauerstoff. A. *Uranooxychloride.* a) $2UO_2,UCl_4,xH_2O$. α) *Mit 1 Mol.* H_2O. — Aus β) durch Trocknen über H_2SO_4. — Ll. in W. und A. mit grüner Farbe. Orloff (*J. russ. phys. Ges.* **35**, 513; *C.-B.* **1903** II, 484).

β) *Mit 13 Mol.* H_2O. — Durch Einw. des Lichtes auf eine Lsg. von UO_2Cl_2 in 2 T. Ae. und 1 T. A. — Ll. in W. und A. mit grüner Farbe. Orloff.

b) $4UO_2,UCl_4$. — Aus a, α) durch Trocknen bei 100°. — Ll. in W. und A. mit braunschwarzer Farbe. Orloff.

c) $5UO_2,UCl_4,10H_2O$. — 1. Durch Erhitzen einer Lsg. von UCl_4 während einiger Stunden. — 2. Man läßt in einer gut verschlossenen Flasche auf eine Lsg. von UCl_4 in luftfreiem W. frisch gefälltes $U(OH)_4$ einige Tage einwirken. — Nach dem Trocknen neben H_2SO_4 schwarze M., mit glänzendem muscheligen Bruch. Hält sich wie $U(OH)_4$ an der Luft sehr lange, ohne gelb zu werden. — Gef. 75.1% U, 7.2 Cl, 9.4 H_2O (ber. 74.9, 7.3, 9.3). Aloy (*Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 613).

B. *Uranylchlorid.* UO_2Cl_2. a) *Wasserfrei.* — 1. Trocknes Cl vereinigt sich mit UO_2 bei Rotglut zu einem pomeranzengelben Dampf, der sich zu einer gelben kristallinischen, leicht schmelzbaren, aber, wie es scheint, nicht sehr verdampfbaren M. verdichtet. Hält das UO_2 etwas U_3O_8 beigemischt, so hinterbleibt beim Auflösen der Verb. Uranioxyd. Peligot. — 2. Durch tropfenweisen Zusatz von $BaCl_2$-Lsg. zu einer konz. wss. frisch bereiteten Lsg. von Uranylsulfat bis zur völligen Ausfällung der H_2SO_4, Filtrieren und vorsichtiges Einengen auf dem Wasserbade. Oechsner de Coninck (*Compt. rend.* **148**, 1769; *C.-B.* **1909** II, 503). — Gelb mit grünlichem Reflex. Oechsner de Coninck (*Bull. Acad. Belg.* **1903**, 709; *Ann. Chim. Phys.* [8] **3**, (1904) 500; *C.-B.* **1903** II, 824; **1905** I, 141). Absorptionsspektrum: Jones u. Strong (*Physikal. Z.* **10**, 499; *C.-B.* **1909** II, 961; *Am. Chem. J.* **43**, 97; *C.-B.* **1910** I, 2058). — Verwandelt sich beim Erhitzen an der Luft, schließlich unter Entw. gelber Dämpfe [Cl] in U_3O_8. H reduziert schnell zu grau- bis dunkelschwarzem UO_2, das sich, entgegen dem von Oechsner de Coninck u. Camo elektrolytisch erhaltenen, nicht oxydiert. H_2S zers. in der Kälte zu UO_2, S und HCl und Uranylsulfat in der Hitze. Oechsner de Coninck. Zerfällt beim Erhitzen mit K in KCl und UO_2. Peligot. Wird durch Mg in der Glühhitze zum Teil zu U reduziert. Seubert u. Schmidt (*Ann.* **267**, 239; *J. B.* **1892**, 507). Erhitzen mit Zinkstaub oder Eisenfeile reduziert zu UO_2, mäßiges mit Kupferfeile nicht. — Gibt beim Schmelzen mit KOH oder NaOH (durch A. gereinigt) dunkelgelborangefarbenes $K_2U_2O_7$ bzw. dunkelgelbes $Na_2U_2O_7$, neben etwas K_2UO_4 bzw. Na_2UO_4. Beim Erhitzen mit $Ca(OH)_2$ entsteht U_3O_8 und etwas $CaUO_4$, unter Luftabschluß bei langsamem Erhitzen UO_2 in der schwarzgrauen Modifikation, bei höherer Temp. dunkelrotbraunes UO_2; mit überschüssigem CaO bei Luftzutritt gelbes $CaUO_4$, grünes oder gelbgrünes CaU_2O_7 und sehr wenig U_3O_8; mit $Ba(OH)_2$ erhält man $BaUO_4$ und sehr wenig U_3O_8, mit BaO bei lebhaftem Erhitzen hauptsächlich gelborangefarbenes BaU_2O_7, mit SrO vollkommen ähnliche Ergebnisse. Oechsner de Coninck. — Setzt sich mit fl. NH_3 um unter Abscheidung eines graugrünen Nd., dessen Zus. nicht analytisch festgestellt werden konnte. Rosenheim u. Jacobsohn (*Z. anorg. Chem.* **50**, 297; *C.-B.* **1906** II, 1237). — Sehr zerfließlich. Peligot. Ll. in Wasser. Oechsner de Coninck. [Die Eigenschaften der wss. Lsg. s. unter b, β)]. Allmählich l. in einem Überschuß reiner konz. HCl. Mit H_2SO_4 entsteht

unter HCl-Entw. $(UO_2)SO_4$. HNO_3 löst kalt zu einer gelben Fl., die beim schwachen Erhitzen Cl und nitrose Dämpfe entwickelt unter schließlicher B. von $(UO_2)(NO_3)_2$. Bei Überschuß von HNO_3 B. eines sauren Salzes. H_2SeO_4, D. 1.4, löst in der Kälte; beim Erhitzen unter Entw. von Cl zu $(UO_2)SeO_3$. Oechsner de Coninck. Durch Einw. von trocknem NH_3-Gas auf die alkoh. Lsg. entstehen keine Ammoniak-Verbb. Regelsberger (*Über einige ammoniakalische Verbb. des Uran. Dissert., Würzburg* **1883**).

b) *Wasserhaltig.* α) *Mit 1 Mol. H_2O.* — Aus der Lsg. von a) beim langsamen Verdunsten über H_2SO_4. — Kristalle. Beim Reduzieren mit H in der Hitze hinterbleibt UO_2. Beim Schmelzen mit überschüssigem KOH entsteht rotes K_2UO_5. Oechsner de Coninck (*Compt. rend.* **148**, 1769; *C.-B.* **1909** II, 503).

β) *Mit 3 Mol. H_2O.* — Die Lsg. der Uransäure in verd. HCl liefert beim Verdunsten auf dem Wasserbade eine gelbe kristallinische M. von wenig gleichmäßigem Aussehen, beim freiwilligen Verdunsten über H_2SO_4 einen ebenso wenig einheitlich erscheinenden Kristallbrei. Erwärmt man hiervon eine kleine Probe mit starker HCl, so erhält man beim Verdunsten auf dem Uhrglase im Exsikkator grünliche Kriställchen, die in einer größeren Menge der konz. Lsg. zu ansehnlichen einheitlichen Kristallen anwachsen. — Gelbgrüne fluoreszierende doppelbrechende schiefwinkelige Prismen. Kann trocken ohne wesentliche Veränderung auf 100° erhitzt werden; bei höherer Temp. entweicht neben H_2O auch HCl, später Cl. Der braunschwarze Körper, der über 400° zurückbleibt, enthält jedenfalls UO_3. An der Luft zerfließlich. Äußerst ll. in W., l. in A. und Ae. 1 T. löst sich bei 18° in 0.134 T. W. zu einer gesättigten Lsg., welche 76.2% UO_2Cl_2 bzw. 88.2% $UO_2Cl_2,3H_2O$ enthält. Die Löslichkeit nimmt mit steigender Temp. zu. Die gesättigte Lsg. ist gelbgrün, viskos wie Öl, D. 2.740. Glasstücke schwimmen darauf. Sie reagiert sauer auf Lackmus und Kongorot. Es erfolgt Hydrolyse unter B. von HCl und $HUO_3Cl,2H_2O$. [S. 1118.] Beim Verdunsten treten schon bei Zimmertemp. HCl-Dämpfe auf; bei 100° machen sie sich durch den Geruch leicht bemerkbar; eine kräftige Wrkg. der Hydrolyse wird jedoch erst durch wiederholtes Eindampfen oder durch dauernde Berührung des Rückstandes mit H_2O-Dampf erzielt. Durch NaOH entsteht anfangs ein Nd., der sich wieder zu einer intensiv gelben Fl. löst, bis endlich eine bleibende Trübung und ein Nd. von Natriumuranat erfolgt. Die noch klare Fl. liefert beim Eindampfen Kristalle von NaCl und einen gelben Syrup, welcher zu einem Firnis eintrocknet, ohne zu kristallisieren. [Über die Wahl der Formeln vgl. Original.] Mylius u. Dietz (*Ber.* **34**, (1901) 2774).

a)		Peligot (Mittel).		b,β)			Mylius u. Dietz
UO_2	272	79.3	79.63	UO_2	271.5	68.49	68.17
2Cl	71	20.7	20.33	2Cl	70.9	17.89	17.63
				$3H_2O$	54.0	13.62	
UO_2Cl_2	343	100.0	99.96	$UO_2Cl_2,3H_2O$	396.4	100.00	

γ) *Mit unbestimmtem Wassergehalt.* — 1. Durch Auflösen von β) in W. — 2. Durch Lösen von $UO_2(OH)_2$ in HCl. — 3. Durch Oxydation des wasserhaltigen UCl_4 mit HNO_3. — Die gelbe Lsg. liefert beim Abdampfen nach Klaproth gelbgrüne, an der Luft verwitternde, in W., A. und Ae. ll. Tafeln; nach Lecanu einige sehr zerfließliche Nadeln, welche Lackmus kaum röten; nach Arfvedson trocknet sie zu einem amorphen, sehr zerfließlichen Syrup ein. Die Lsg. zers. sich bei der Elektrolyse in UO_2 und Cl. Hittorf.

NH_3 erzeugt einen Nd., der sich wieder löst, bis die Hälfte der HCl neutralisiert ist. Ordway (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **26**, 208; *J. B.* **1858**, 115). — Mit KCl und NH_4Cl entstehen Doppelsalze. Peligot.

δ) *Wässrige Lösung von* UO_2Cl_2. — Prozentgehalt und Dichte:

Temp. +	14.6°	16.3°	13.7°	13.1°	14.2°	15.2°	14.3°	14.5°	15°	14.8°
% UO_2Cl_2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
D.	1.0056	1.0112	1.0161	1.0215	1.0260	1.0313	1.0366	1.0418	1.0469	1.0517

— Scheidet im zerstreuten Licht allmählich geringe Mengen von zeisiggelbem $UO_3,2H_2O$ aus, beim Kochen nach mehreren Stunden. Auf Zusatz von reiner konz. HCl Erwärmung, aber kein Nd., auch nicht nach mehreren Tagen. Mit KOH käsiger orangefarbiger Nd.; mit NH_3 hellgelber Nd., unl. im Überschuß; mit wss. NH_2CH_3 dunkelgelber Nd., unl. im Überschuß; mit $NaHCO_3$ Entw. von CO_2, kein Nd.; mit K_2CO_3 und Na_2CO_3 hellgelbe gelatinöse Ndd., unl. im Überschuß; mit Na_2HPO_4 gelblicher gelatinöser, im Überschuß unl. Nd.; mit $(NH_4)HS$ [nach der ersten Veröffentlichung $(NH_4)_2S$] käsiger hellbrauner, nach Verlauf einiger Stunden rotbraun werdender Nd.; mit H_2S sehr geringer bräunlicher Nd. Durch $Co(NO_3)_2$ und $CuSO_4$ keine Einw. selbst nach 24 Stunden. Mit KCN hellgelber gelatinöser, im Überschuß unl. Nd.; mit $K_3Fe(CN)_6$ und $K_4Fe(CN)_6$ käsige dunkelrotbraune Ndd., unl. im Überschuß. Oechsner de Coninck (a. a. O. und *Bull. Acad. Belg.* **1909**, 836; *C.-B.* **1909** II, 1410).

C. *Verbindungen mit Chlorwasserstoff.* a) $UO_2Cl_2,HCl,2H_2O$. *Uranylchlorid-Chlorwasserstoff.* — Scheidet sich aus einer bei 15° gesättigten Lsg. von UO_2Cl_2 in HCl beim Abkühlen auf −10° ab. — Spiegelnde Kristalle, die sich an der Luft sehr leicht unter Abgabe von HCl verändern. Aloy (*Bull. soc. chim.* [3] **25**, 153; *C.-B.* **1901** I, 608).

	Berechnet	Aloy Gefunden		
U	57.7	56.1	56.5	57.0
Cl	25.6	26.5	26.0	

b) $UO_3,HCl,2H_2O$. *Bzw. Chloruransäure.* $HUO_3Cl,2H_2O$. — Durch Hydrolyse von $UO_2Cl_2,3H_2O$ [S. 1117] nach dem Eindampfen zur Syrupdicke. — Zitronengelbe sehr kleine platte Nadeln. An der Luft nicht zerfließlich. Verliert 2 Mol. H_2O bei 150° ohne weitere Zers. Diese tritt erst bei wesentlich höherer Temp. ein unter Entw. von HCl und Cl. Verhält sich zu UO_2Cl_2 wie HSO_3Cl zu SO_2Cl_2. Ll. in W. unter geringer Hydrolyse. Schwieriger l. in A. als $UO_2Cl_2,3H_2O$. Verhält sich nicht wie eine Säure. Blaues Lackmuspapier wird kaum gerötet. Metallderivate konnten nicht erhalten werden. Eine wss. Lsg. vermag etwa $\frac{7}{8}$ der Alkalimenge aufzunehmen, die eine einbasische Säure erfordern würde; mehr Alkali erzeugt gelbe chlorfreie Ndd. Die eingedampften gelben Lsgg. liefern meist ll. amorphe Rückstände. $AgNO_3$ fällt sofort das Cl. [Über Einw. von Ag_2O vgl. „gelöste Uransäure", S. 1072/73.] [Über die Wahl der Formeln s. Original.] Mylius u. Dietz.

			Mylius u. Dietz	
UO_3	287.5	79.87	80.01	80.20
HCl	36.5	10.13	10.21	10.76
$2H_2O$	36.0	10.00	9.43	
$UO_3,HCl,2H_2O$	360.0	100.00	99.65	

D. *Uranchlorat und -perchlorat* [?]. a) *Uranchlorat* [?]. — Die grüne Lsg. von $U(OH)_4$ in $HClO_3$ zers. sich, besonders schnell beim Erwärmen, unter Entw. von Cl und Gelbfärbung durch UO_2Cl_2. Rammelsberg.

b) *Uranperchlorat* [?]. — Die dunkelgrüne Lsg. von $U(OH)_4$ in wss. $HClO_4$ lässt sich weder neben konz. H_2SO_4 noch im Wasserbade, wo ein Teil in UO_2Cl_2 übergeht, zur Trockne bringen. Rammelsberg.

IV. Uran, Chlor und Stickstoff. A. *Uranochlorid-Ammoniak.* — 100 T. UCl_4 absorbieren bei gewöhnlicher Temp. unter Wärmeentw. 5.44 T. NH_3-Gas (ber. für UCl_4,NH_3 4.45; für $3UCl_4,4NH_3$ 5.93). RAMMELSBERG.

B. *Uranylchlorid-Ammoniake.* a) $UO_2Cl_2,2NH_3$. *Bzw.* $(UO_2)(NH_3)_2Cl_2$. *Uranyldiammoniumdichlorid.* — Aus der Verb. mit Ae. [s. unter U und C] durch wochenlanges Stehen im Exsikkator über H_2SO_4, bis diese sich nicht mehr schwärzt, und das Prod. bei wiederholten Wägungen in längeren Zwischenräumen keine Gewichtsabnahme mehr zeigt. REGELSBERGER (*Über ammoniak. Verbb. des U, Dissert., Würzburg* **1883**, 20).

			REGELSBERGER		
UO_2	72.15		71.41	72.41	70.20
Cl	18.83		18.84	18.36	18.44
NH_3	9.02	9.32		8.01	
$UO_2Cl_2,2NH_3$	100.00			98.78	

b) $UO_2Cl_2,4NH_3$. *Bzw. Uranyltetrammoniumdichlorid* [?]. — Entsteht wahrscheinlich als sehr unbeständige Verb. bei der Einw. von NH_3 auf festes UO_2Cl_2. REGELSBERGER. — S. a. unter III, B, a), S. 1116.

C. *Ammoniumuranylchlorid.* $(NH_4)_2(UO_2)Cl_4,2H_2O$. — 1. Krist. aus der Lsg. von UO_3 in überschüssiger HCl bei Ggw. von NH_4Cl, leichter aus der Lsg. von Ammoniumuranat in überschüssiger HCl nach dem Einengen zum Syrup bei längerem Stehen. PELIGOT. — 2. Fällt aus der Lsg. von 1 Mol. UO_2Cl_2 und 2 Mol. NH_4Cl in starker HCl nach dem Konzentrieren bis zur Syrupdicke allmählich in guten Kristallen aus. RIMBACH (*Ber.* **37**, 461; *C.-B.* **1904** I, 860). — Sehr gut ausgebildete Rhomboeder. Sehr zerfließlich. PELIGOT. Ungemein l. in W. Durch Rühren mit W. bei 15° erhält man:

	In 100 g Lsg.			Atomverhältnis in der Lsg.	Bodenkörper: 1 Mol. Doppelsalz
Temp.	NH_4	UO_2	Cl	$NH_4 : UO_2 : Cl$	0.4 Mol. NH_4Cl
15°	3.51	40.67	19.15	1.59 : 1.00 : 3.59	

Zers. sich demnach bei 15° in gleicher Richtung wie die K-Verb. [vgl. diese] Die Lsg. reichert sich an UO_2Cl_2 an, und im Bodenkörper findet sich als zweite feste Phase NH_4Cl. Das Umwandlungsintervall wird wohl gegen 70° sein Ende erreichen. RIMBACH.

		RIMBACH	
NH_4	7.46	7.03	7.24
UO_2	55.83	54.39	55.16
Cl	29.27	29.49	29.44
H_2O	7.44	7.87	7.82
$(NH_4)_2(UO_2)Cl_4,2H_2O$	100.00	98.78	99.66

Uran und Brom.

I. Uranbromide. A. UBr_3. *Urantribromid. Bzw.* U_2Br_6. — Durch Einw. von H in mäßigem Strom auf UBr_4 bei seinem Schmp. ALIBEGOFF bei ZIMMERMANN (*Ann.* **216**, (1883) 5); ALIBEGOFF (*Ann.* **233**, 117; *J. B.* **1886**, 438). — Dunkelbraune nadelförmige Kristalle. Sehr hygroskopisch. ALIBEGOFF bei ZIMMERMANN; ALIBEGOFF. Erscheinen beim Schmelzen dunkelgrünlich. Die DD. konnte wegen der hohen Verdampfungstemp. nicht bestimmt werden. ALIBEGOFF. Sll. in W. unter starker Wärmeentw. und Zischen mit purpurroter Farbe. Die Lsg. liefert das höchst charakteristische Absorptionsspektrum des UCl_3 [vgl. *Ann.* **213**, (1882) 320 und Tafel IV, Nr. III]; erscheint, wenn konz., im durchfallenden Licht ganz ähnlich wie die violetten konz. Cr^{III}-Salz-Lsgg. gefärbt; färbt sich beim Stehen an der Luft oder beim Schütteln schmutzig braun, dann schmutzig grün, und nimmt

schließlich die den Uranosalzen eigentümliche smaragdgrüne Farbe an. Alibegoff bei Zimmermann; Alibegoff. Gleichzeitig setzt sich etwas rotes Pulver ab. Kann nicht weiter reduziert werden. Alibegoff. [Vgl. a. bei B.) und Loebel (*Über Halogenverbb. des U, Dissert., Berlin* **1907**).]

		Zimmermann		Alibegoff			
U	50	50.12	50.03	50.12	50.03	49.98	50.05
Br	50	50.17	50.12	50.17	50.12	50.07	50.10
UBr_3	100	100.29	100.15	100.29	100.15	100.05	100.15

B. UBr_4. *Urantetrabromid. Uranobromid.* a) *Wasserfrei.* — 1. Ein geglühtes Gemenge von 1 T. krist. UO_2 mit 6 T. Stärke wird in trockenem Br-Dampf, der durch CO_2 zugeleitet wird, im Porzellanrohr geglüht, Hermann, besser im Jenaer Rohr, das man am Schluß der Operation zuschmelzen kann. Viele Verss., die Verb. anders wie nach (1) [Genaueres im Original, vgl. übrigens UCl_4] darzustellen, führten zum Resultat, daß (1) die beste Methode ist. A. Colani (*Ann. Chim. Phys.* [8] **12**, (1907) 59). — 2. Aus U_3O_8 nach (1). Reines U_3O_8 wird nach dem Vermischen mit Kohle in einer schwer schmelzbaren Glasröhre durch gelindes Erhitzen im Verbrennungsofen völlig getrocknet, nachdem vor das Gemisch Glaswolle gelegt ist. Nach Verdrängen der Luft durch CO_2 wird die Stelle, an der das Gemisch liegt, bis zum heftigen Glühen erhitzt, und mit Bromdämpfen beladenes, durch $CaCl_2$ und P_2O_5 getrocknetes CO_2 darüber geleitet. Das Br muß zuvor durch Dest. über KBr, MnO_2 und P_2O_5 sorgfältig gereinigt sein. Nach kurzer Einw. des Bromdampfes setzt sich die Verb. an dem kälteren Teil der Röhre an. Der Bromdampf wird schließlich durch CO_2 verdrängt. Die Röhre wird wegen der großen Hygroskopizität der Verb. dicht verschlossen oder zugeschmolzen aufbewahrt. Zimmermann (*Ber.* **14**, (1881) 1934). — 3. Durch Einw. von HBr-Gas auf erhitztes UCl_4. Die Rk. verläuft gut von der Schmelztemp. des UCl_4 an, am besten etwas unterhalb der Verdampfungs-Temp. A. Colani. — Nach (1) im kälteren Teile des Rohrs braune M., im heißen kristallinisch, anscheinend feine Nadeln. Hermann. Glänzende, in dünneren Schichten bräunliche, in dickeren dunkelbraune bis schwarze Blättchen, die beim Erhitzen in einer indifferenten Atmosphäre schmelzen, einen braunen Dampf bilden und sich an den kälteren Röhrenteilen wieder unverändert verdichten. DD. 19.46 (ber. 19.36). Zimmermann. Stößt an der Luft Nebel aus und zerfließt äußerst schnell zu einer dunkelsmaragdgrünen Fl. L. in W. unter Zischen, Hermann; mit grüner Farbe. Die Lsg. zeigt die Rkk. der Uranosalze [S. 1062]. Zimmermann. Gibt mit NH_3 braunschwarzes $U(OH)_4$. Hermann. [Vgl. a. C.)] Bildet analoge Verbb. wie UCl_4, wenn man den Dampf auf Alkalibromid bei Rotglut einwirken läßt. [Vgl. bei K_2UBr_6 und Na_2UBr_6.] Aloy (*Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 264).

		Hermann		A. Colani		Zimmermann		
		nach (1)		(1)	(3)		(1)	
U	240	42.86	43.38	46.3	42.0	42.92	42.75	42.78
4Br	320	57.14	56.62	52.8	57.5	57.13	57.28	57.17
UBr_4	560	100.00	100.00	99.1	99.5	100.05	100.03	99.95

Nach (1) durch UBr_3 verunreinigt; nach (3) mit Spuren Chlor. A. Colani.

b) *Mit 8 Mol. H_2O.* — Die dunkelgrüne Lsg. des Uranohydroxyds in wss. HBr liefert neben konz. H_2SO_4 undeutliche dunkelgrüne Kristalle und trocknet zu einer sehr zerfließlichen Salzmasse ein. Die wss. Lsg. entwickelt beim Erhitzen KBr und setzt ein zartes schwarzes Pulver ab, wohl UO_2. — Gef. 34.43 % U (ber. 34.09). Rammelsberg.

C. UBr_5 *Uranpentabromid.* — UBr_4 wird durch Br bei langem Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 230° nicht verändert. Zimmermann (*Ber.* **14**, (1881) 1936; *Ann.* **216**, (1883) 5).

II. Uran, Brom und Sauerstoff, auch Stickstoff. A. *Uranylbromid.* UO_2Br_2. *Uranoxybromid.* a) *Wasserfrei* [?]. — Gleichzeitig mit I, A.) scheint sich flüchtigeres UO_2Br_2 als gelbes Sublimat zu bilden. — L. in W.; die Lsg. wird durch NH_3 gelb gefällt. HERMANN.

b) *Mit 7 Mol. H_2O.* — 1. Man kocht UO_2 mit Br und W. und dampft die farblose Fl., die dabei gelb wird, ein. BERTHEMOT (*Ann. Chim. Phys.* **44**, (1830) 387). — 2. Man löst UO_3 in wss. HBr und dampft die farblose Fl. [vgl. (1)] ein. BERTHEMOT. Die gelbbraune Lsg. wird zur Syrupdicke eingedampft und an trockner Luft eintrocknen gelassen. SENDTNER (*Verbb. des U, Dissert., Erlangen* **1877**, 33; *Ann.* **195**, 325; *J. B.* **1879**, 292). — 3. Das grüne Gemisch von wss. UCl_4 und $KBrO_3$ wird schnell gelb durch B. von b) unter Freiwerden von Brom. RAMMELSBERG. — Gelbe platte Nadeln. BERTHEMOT. Körnige Masse. SENDTNER. Chamoisfarben. OECHSNER DE CONINCK (*Compt. rend.* **135**, (1902) 900; *Bull. Acad. Belg.* **1902**, 1025; *C.-B.* **1903** I, 127, 693). Wird beim Erhitzen pomeranzengelb, entwickelt HBr, beim Glühen Br unter Zurücklassung von $UO_3[U_3O_8]$. BERTHEMOT. Verliert beim Erhitzen an der Luft sein Br und gibt beim Glühen schließlich rotes UO_2, das bei weiterem Glühen an der Luft beständig ist und nur beim Erhitzen in H schwarz wird. Die außerordentlich glatt verlaufende Rk. gibt ein Mittel zur Best. des Mol.-Gew. des UO_2 und des At.-Gew. des Br. OECHSNER DE CONINCK. — An der Luft zerfließlich. BERTHEMOT; SENDTNER. Wird an feuchter Luft gelb unter Entw. von HBr und B. von UO_3,H_2O oder $UO_3,2H_2O$. OECHSNER DE CONINCK. Ll. in W. und in Alkohol. SENDTNER. Absorptionsspektrum der Lsg.: JONES u. STRONG (*Physikal. Z.* **10**, 499; *C.-B.* **1909** II, 961). Die wss. Lsg. läßt im diffusen Licht und etwas schneller noch im Sonnenlicht hellgelbe Flocken von $UO_3,2H_2O$ ausfallen. Gibt mit NH_3 (einen Nd. von UO_3 [Ammoniumuranat], BERTHEMOT), Methyl- und Äthylamin, KOH, NaOH, $(NH_4)_2CO_3$, Na_2CO_3, Kalk- und Barytwasser gelbe Ndd., von denen sich die mit den Ätzalkalien im großen Überschuß des Reagens ein wenig lösen. H_2S gibt keinen Nd. $(NH_4)_2S$ ruft braune Fällung hervor; die Fl. wird dabei rot im durchfallenden, braun (mit grüner Fluoreszenz) im auffallenden Licht. KCN gibt einen gelben, $K_4Fe(CN)_6$ einen hellrotbraunen, $K_3Fe(CN)_6$ einen dunkelrotbraunen Nd. Mit $Co(NO_3)_2$ rote, mit $CuSO_4$ blaugrüne Färbung. OECHSNER DE CONINCK. — Gef. nach (2) 49.34% UO_3, 28.91 Br (ber. 48.75, 28.67). SENDTNER.

B. *Uranibromat.* $4UO_3,3Br_2O_5,16H_2O$. (?). — Fällt man die Lsg. von $(UO_2)SO_4$, $3H_2O$ [S. 1097] durch $Ba(BrO_3)_2$ im richtigen Verhältnisse und läßt das gelbe Filtrat neben konz. H_2SO_4 verdunsten, so bleibt ein klarer, nicht kristallisierender Syrup zurück, der im Wasserbade viel Br entwickelt und zuletzt erstarrt. Die M. löst sich bis auf wenig braunes Pulver in W. Werden Verdunsten und Lösen noch einigemal wiederholt, bis sich der Rückstand klar löst, so erhält man durch Verdunsten der Lsg. und Trocknen des Rückstandes über konz. H_2SO_4 ein gelbes pulvriges Salz. Dieses gibt beim Erhitzen unter Luftabschluß H_2O, O, Br ab und hinterläßt einen gelben Rückstand, der „Bromuran" [UO_3Br_2?] enthält und beim Glühen an der Luft U_3O_8 hinterläßt. RAMMELSBERG (*Pogg.* **55**, (1842) 77).

C. *Ammoniumuranylbromid.* $(NH_4)_2(UO_2)Br_4,2H_2O$. — Die Lsg. von $(NH_4)_2U_2O_7$ in einem Überschuß von wss. HBr liefert bei geeigneter Konz. leicht gelbbraune große rhombische Tafeln. Wegen Zerfließlichkeit schwierig zu trocknen. SENDTNER.

B. Gelbes Salz	Ungefähre Berechnung		RAMMELSBERG
$4UO_3$	1152	53.34	53.57
$3Br_2O_5$	720	33.33	32.23
$16H_2O$	288	13.33	14.00
$4UO_3,3Br_2O_5,16H_2O$	2160	100.00	100.00

C.			SENDTNER
$2NH_4$	36	5.42	5.55
UO_2	272	40.97	40.03
4Br	320	48.69	47.82
$2H_2O$	36	5.42	
$(NH_4)_2(UO_2)Br_4,2H_2O$	664	100.00	

Uran und Jod.

I. Uranjodide. A. UJ_3. *Urantrijodid.* — Durch Elektroreduktion [vgl. UCl_3 (S. 1115)] nicht zu erhalten. Loebel.

B. UJ_4. *Urantetrajodid. Uranojodid.* — 1. Joddampf verändert ein glühendes Gemenge von UO_2 und C nicht, Hermann, Sendtner; HJ ebensowenig. Sendtner. — 2. Uranohydroxyd ist ll. in wss. HJ mit dunkelgrüner, Rammelsberg, smaragdgrüner Farbe. Hermann. Die Lsg. läßt bei freiwilligem Verdunsten unter Entw. von J und Braunfärbung eine schwarze Kristallmasse zurück, die etwas Uranjodid [Uranyljodid?] enthält und in W. ll. mit braunroter Farbe ist. Rammelsberg. Uranihydroxyd ist ll. in HJ mit dunkelbrauner Farbe; beim Verdunsten scheidet sich J ab unter B. von UJ_4. Schüttelt man die Lsg. mit Ae., so wird zwar eine goldgelbe wss. Lsg. erhalten, aber auch diese zers. sich beim Einengen in demselben Sinne. Sendtner (a. a. O., 37). — 3. Durch Einw. von HJ-Gas auf UCl_4 bei irgendwelcher Temp. nicht rein erhältlich. Enthält immer große Mengen Cl. A. Colani (*Ann. Chim. Phys.* [8] **12**, (1907) 59). — 4. In geschlossenen luftleeren Röhren, in denen bei 180° verdampftes J auf U bei 500° einwirkt, unter denselben Vorsichtsmaßregeln wie bei der Jodierung des Fe [s. dort]. Das geschm., z. T. verflüchtigte UJ_4 erstarrt nahe dem heißesten Teil der Röhre. Guichard (*Compt. rend.* **145**, (1907) 921; *Bull. soc. chim.* [4] **3**, (1908) 11; *C.-B.* **1908** I, 218). — Kristallinische Massen oder schwarze feine verfilzte Nadeln. $D.^{15}$ (bezogen auf W., bestimmt in trockenem Benzol) 5.6. Schmp. etwa 500°. Wenig flüchtig zwischen 500° und 600° in der Luftleere. Bedeckt sich bei gewöhnlicher Temp. in trockner Luft mit kleinen schwarzen Kristallen von J unter Absorption von O (am Manometer eine Depression von mehreren mm Hg). Daher nur schwierig umzufüllen und unverändert nur in der zur Darst. benutzten Röhre haltbar. Gibt beim Erhitzen in H allmählich J in Form von HJ ab. Cl zers. schon in der Kälte unter Wärmeentw. Bei schwachem Erhitzen sublimiert JCl_3 unter Hinterlassung von geschm., wenig flüchtigem schwarzem UCl_4. Entzündet sich bei schwachem Erhitzen in trockenem O und verwandelt sich in grünes U_3O_8, ebenso in erhitzter trockener Luft. Zerfließt an feuchter Luft schnell zu einer durch freies J braun gefärbten Fl., die nach einigen Stunden mit überschüssigem W. eine gelbe Fl. liefert. Aus dieser fällt beim Erhitzen ein Nd. von grünem Uranihydroxyd. In W., bei Ausschluß oxydierender Agentien, ll. mit grüner Farbe. Die stark saure Fl. wird durch NH_3 braunrot, durch $(NH_4)_2S$ schwarzbraun, wie die anderen Salze des U, gefällt. Guichard.

	Berechnet von Guichard	A. Colani	Guichard			
U	32.06	34.9	32.2	32	31.8	31.7
J	67.93	59.5	67.5		67.5	
(Cl		4.7)				
UJ_4	99.99	99.1				

II. Uran, Jod und Sauerstoff, auch Stickstoff. A. *Uranjodate und -perjodate.* a) *Uranojodat.* — $NaJO_3$ gibt mit wss. UCl_4 einen hellgrünen Nd., l. im Überschuß des UCl_4. Der Nd. verwandelt sich unter der Fl. nach einiger Zeit in weißes Uranyljodat unter Freiwerden von etwas Jod. Rammelsberg.

b) *Uranyljodat.* $(UO_2)(JO_3)_2$. — HJO_3 und KJO_3 geben mit $(UO_2)(NO_3)_2$ einen weißen Nd., l. in viel Wasser. Pleischl.

α) *Wasserfrei.* — 1. Vermischt man die sd. wss. Lsgg. von $(UO_2)(NO_3)_2$ und $NaJO_3$ bei Ggw. von viel HNO_3 und erhält das Gemenge bei 60°, so scheidet sich bei konz. Lsgg. ein Nd. ab, der bald kristallinisch wird, bei verdünnteren entstehen sehr bald Rosetten. — 2. In der Kälte liefert wss. $(UO_2)(NO_3)_2$ mit HJO_3 oder Alkalijodaten einen sehr leichten hellgelben Nd.,

der sich allmählich in Kristalle (Analyse 2) verwandelt. — Gelbe rhombische zu Rosetten vereinigte Prismen, an den Enden mit vierseitigen Pyramiden, (nach (1)); kleine Nadeln (nach (2)). Luftbeständig. Zers. sich erst über 250° unter Entw. von J und O und Hinterlassung von UO_3. Das nach (2) erhaltene löst sich leicht in HNO_3 und H_3PO_4; wird aus diesen Lssg. bei langsamem Verdampfen in sehr kleinen Kristallen wieder abgeschieden. Das nach (1) dargestellte ist unl. in diesen Säuren. HCl zers. erst gegen 40° unter Entw. von Chlor. Ditte (*Thèse*, Nr. 322, *Paris* **1870**, 75; *Ann. Chim. Phys.* [6] **21**, 158; *J. B.* **1890**, 454).

			Ditte	
		nach	(1)	(2)
UO_3	288	46.3	46.21	46.38
J_2O_5	334	53.7	53.83	53.80
UO_3,J_2O_5	622	100.0	100.04	100.18

β) *Mit 5 Mol. H_2O.* — Nach (2) unter b, α) aus verd. Lsgg. — Weißer Nd., trocken gelbweiß. Gibt W. erst bei beginnender Zers. ab. L. in HNO_3. — Gef. 40.13% UO_3 (ber. 40.45). Rammelsberg (*Pogg.* **59**, (1843) 1).

c) *Urano- und Uranylperjodat.* — KJO_4 gibt mit wss. UCl_4 einen graugrünen Nd. von Uranoperjodat, der sich nach einiger Zeit in gelbweißes Uranylperjodat verwandelt und sich beim Erhitzen in der Fl. löst. Rammelsberg.

B. *Ammoniumuranyljodid.* — Die Darst. gelang nicht. Sendtner.

Uran und Phosphor.

I. Uranphosphide. a) UP. — S. unter II, A, b).

b) U_3P_4. — 1. Einw. von PH_3 auf Na_2UCl_6 liefert fast kein Ergebnis. — 2. Über ein Gemisch von Na_2UCl_6 mit nach Diacon und Matignon [ds. Handb. II, **2**, 637] dargestelltem Aluminiumphosphid (andere Metallphosphide sind ungeeignet) in geschm. Zustande wird in einer Porzellanröhre im Mermet-Ofen bei dessen höchster Temp. sorgfältigst getrockneter H geleitet. Auslaugen mit W. zur Entfernung von NaCl und überschüssigem Doppelchlorid, dann mit HCl-haltigem W., Waschen mit W., A., Ae., Trocknen im Vakuum-Exsikkator über H_2SO_4. — 3. Das aluminothermische Verf. lieferte schlechte Ergebnisse, da die Rk.-Wärme nicht zur Schmelzung genügt. [Im Original ist dies durch verschiedene Analysen erhärtet, die einen O-Gehalt von 3 bis 9% für die Prodd. angeben, während der P-Gehalt dem ber. gegenüber entsprechend zu gering ist.] — Nach (1) kristallinisch, zahlreiche hexagonale rektanguläre Flächen. Nach (2) schwarzes Pulver, durch etwas Al verunreinigt, mikrokristallinisch oder fast amorph. Oxydiert sich an der Luft langsam (in einigen Monaten) zu gelbem Uranylphosphat. Verbrennt beim Erhitzen an der Luft; unter prächtiger Feuererscheinung, wenn man es in die Flamme eines Bunsenbrenners wirft. Wird von W., besonders lufthaltigem, langsam angegriffen. Verd. HCl reagiert nicht, konz. ein wenig besser. Sd. konz. HNO_3, Königswasser und geschm. Alkalihydroxyd zers. schnell. — Gef. 86.4% U, 14.2 P, Summe 100.6 (ber. 85.3, 14.6). A. Colani (*Ann. Chim. Phys.* [8] **12**, (1907) 59).

II. Uran, Phosphor und Sauerstoff. A. *Uranhypophosphite.* a) *Uranohypophosphit.* — Nicht genauer untersucht. Kohlschütter u. Rossi (*Ber.* **34**, (1901) 1472).

b) *Uranylhypophosphit.* $(UO_2)(H_2PO_2)_2,H_2O$. — Frisch gefälltes $(NH_4)_2U_2O_7$ verwandelt sich in w. wss. H_3PO_2 in anfangs weiches, beim Erkalten hart und kristallinisch werdendes b), von dem sich der Rest beim Verdunsten abscheidet. — Sehr kleine gelbe Kristalle. Verliert bei 100° bis 200° 3.88%

H_2O (ber. für 1 Mol. 4.29 %). Zers. sich bei höherer Temp. unter Freiwerden von H plötzlich mit blendender Lichtentwicklung und Explosion, wobei nur Spuren von P und PH_3 auftreten, und hinterläßt bis 98.2 % (ber. 99) eines lockeren graugrünen Rückstandes (UP_2O_6), der ein Gemenge von 6 Mol. Uranopyrophosphat, 1 Mol. Uranometaphosphat und 2 Mol. UP ist. — Swl. in W., ll. in HCl oder HNO_3. Durch Abdampfen mit HNO_3 und Glühen werden im Mittel 102.6 % (ber. 102.97) Uranylmetaphosphat erhalten. Rammelsberg (*Ber. Berl. Akad.* **1872**, 447; *J. Chem. Soc.* [2] **11**, 1; *J. B.* **1872**, 208).

B. *Uranphosphite.* a) *Uranophosphit.* — Nicht genauer untersucht. Kohlschütter u. Rossi.

b) *Uranylphosphit.* $(UO_2)_3H_6(PO_3)_4,12H_2O$. — In der wss. Lsg. von PCl_3 bildet sich beim Eintragen von $(NH_4)_2U_2O_7$ ein gelber Nd., der an der Luft zu harten durchscheinenden Stücken austrocknet. — Verliert neben konz. H_2SO_4 9.03, bei 180° im ganzen 10.52, bei 240° 11.79, bei 300° 16.45 % (ber. für 12 Mol. H_2O 15.95) an Gewicht und wird bei letzterer Temp. grün. — Gef. 52.92 % U (ber. 53.17). Rammelsberg (*Pogg.* **132**, (1867) 500).

C. *Uranphosphate.* C[1]. *Uranophosphate.* a) *Von unbekannter Zusammensetzung.* — Das amorphe $3UO_2,2P_2O_5$ gibt in durch CO_2 zugeführtem HCl-Gas bei lebhafter Rotglut teilweise schöne blaßgrüne sehr dünne chlorfreie Blättchen. (Die erhaltene Menge reichte zur quantitativen Best. nicht aus.) A. Colani. — Uranophosphat wird erhalten durch doppelte Umsetzung [von Alkaliphosphat?] mit $U(SO_4)_2$, $4H_2O$ [S. 1093] oder durch Reduktion des Uranylphosphats mit $NaHSO_3$ wie beim Sulfat. Die erste Methode ist vorzuziehen. Aloy u. Auber (*Bull. soc. chim.* [4] **1**, 570; *C.-B.* **1907** II, 883).

b) $2UO_2,P_2O_5$. α) *Wasserfrei.* — 1. Wie d, α[1]) nach Darst. (2) und (3) unter Anwendung von Uranylpyrophosphat. — 2. Ebenso unter Anwendung von Uranylorthophosphat. — 3. Wie UO_2,P_2O_5 nach Darst. (4) durch Erhitzen bis zum Weichwerden des Porzellans. — Dunkelgrün. Nach (1) amorph oder mikrokristallinisch je nach den Vers.-Bedingungen. [Näheres im Original.] Nach (2) nicht ganz homogen, mit etwas Doppelphosphat verunreinigt. Nach (3) kristallinisch, homogen. Wirkt auf polarisiertes Licht. Durch sd. HNO_3 leicht angegriffen. Alkalichloride zers. in absolut trockener Atmosphäre unter B. von UO_2 und Doppelphosphaten, dem Aussehen nach scheinbar K_2O, UO_2,P_2O_5 und Na_2O,UO_2,P_2O_5. A. Colani.

		A. Colani			
	nach	(1)		(2)	(3)
UO_2	79.30	79.0		78.1	77.5
P_2O_5	20.69	20.9	21.1	21.4	21.5
$2UO_2,P_2O_5$	99.99	99.9		99.5	99.0

β) *Mit 3 Mol. H_2O.* — Aus $Na_4P_2O_7$ und UCl_4. — Grün. Chastaing (*Bull. soc. chim.* [2] **34**, (1880) 20).

γ) *Mit 4 Mol. H_2O. Bzw.* $2UO_2.H_2O,P_2O_5,2H_2O$. — Aus UCl_4 durch Natriumphosphat. — Grün. Chastaing.

c) $3UO_2,2P_2O_5$. *Bzw.* $U_3(PO_4)_4$. *Triuranoorthophosphat.* α) *Wasserfrei.* — Durch Fällen von UCl_4 mit Na_3PO_4. Der amorphe voluminöse schwer auswaschbare Nd. verwandelt sich bei mäßiger Rotglut im CO_2-Strom, der HCl-Gas mitführt, in ein mikrokristallinisches Pulver. — Dunkelgrün, mit hexagonalen Flächen. Wirkt auf polarisiertes Licht. Chemische Eigenschaften wie bei den übrigen Phosphaten dieser Reihe, aber viel leichter angreifbar durch Säuren, besonders HNO_3. — Gef. 74.0 % UO_2, 25.3 P_2O_5. Summe 99.3 (ber. 74.1, 25.8). — Vgl. a. Arendt u. Knop unter d, β).

β) *Mit 3 Mol. H_2O.* — Aus $NaPO_3$ und UCl_4, wenn letzteres im Überschuß und gelinde erwärmt ist. — Grün. CHASTAING.

d) UO_2,P_2O_5. α) *Uranopyrophosphat.* UP_2O_7. α[1]) *Wasserfrei.* — 1. Durch Glühen von β[2]) im CO_2-Strome. — 2. Besser durch Reduktion von amorphem Uranylmetaphosphat beim Erhitzen für sich oder besser im H-Strome auf Dunkelrotglut. Durch zu lange Einw. des H geht P_2O_5 in Form von PH_3 verloren. — 3. Aus dem nach (2) erhaltenen amorphen Prod. durch Erhitzen in HCl, die durch CO_2 zugeführt wird; kristallinisch. — 4. Besser, aber kristallographisch noch nicht befriedigend: Durch möglichst starkes Erhitzen des amorphen Uranylmetaphosphats und dessen nachfolgende Zers. durch Erhitzen bei Ggw. von HCl-Gas. — 5. Durch Einw. eines sehr langsamen Stromes von POCl-Dämpfen, die durch CO_2 mitgeführt werden, bei Rotglut auf irgendein Uranoxyd. U_3O_8 reagiert gut nur bei lebhafter Rotglut. Bei niederer Temp. ebenso aus Uranylpyro- oder -orthophosphophosphat. Als Neben-Prodd. bilden sich flüchtige Verbb. von U, Cl und P, die nicht genauer studiert wurden. UO_2,P_2O_5 ist die an P_2O_5 reichste, auf diesem Wege erhältliche Verb. — 6. Durch fünfstündiges Erhitzen von $UO_2,2P_2O_5$ (oder anderen Uranophosphaten) bei Luftabschluß im CO_2-Strom im Pt-Schiffchen in einer Porzellanröhre im Schlœsing-Ofen nahe der Schmelz-Temp. des Porzellans. Ein Teil des Metaphosphats bleibt unzers. [vgl. UO_2, $2P_2O_5$, bei den Analysen]. — 7. Durch Erhitzen von 1 T. $UO_2,2P_2O_5$ mit 5 T. KCl in einem großen Goldschiffchen in einer Porzellanröhre im sehr sorgfältig getrockneten CO_2-Strome bei sehr schwacher Dunkelrotglut. Nach dem Erkalten Behandeln mit sd. W. zur Entfernung von NaCl und Na-Phosphat und Schütteln mit Hg zur Befreiung von Au. — Weiß. Nach (1) und (2) amorphes Pulver mit rötlichem oder braunem Anflug. Nach (3), (4), (5), (7) kristallinisch. A. COLANI. — [S. a. UCl_5,PCl_5 (S. 1130).]

		A. COLANI					
		nach (1) u. (2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
UO_2	65.7	64.6	65.6	65.3	65.1		64.2
P_2O_5	34.2	34.8	34.9	35.2	35.0	35.8	35.8
UO_2,P_2O_5	99.9	99.4	100.5	100.5	100.1		100.0

[Als Summe ist bei (7) im Original 99.6 angegeben.]

α[2]) *Mit 3 Mol. H_2O.* — Der durch Fällen von UCl_4 mit $Na_4P_2O_7$ erhaltene Nd. ist ganz wie β[1]) zusammengesetzt. — Verliert beim Glühen 12.65 % H_2O (ber. für 3 Mol. 11.54). RAMMELSBERG.

β) *Diuranoorthophosphat.* $U(HPO_4)_2,xH_2O$. β[1]) *Mit 2 Mol. H_2O.* *Bzw.* $UO_2,P_2O_5,3H_2O$. — 1. Überschüssiges Na_2HPO_4 fällt UCl_4-Lsg. vollständig. Der Nd. löst sich fast nicht in verd., reichlicher in konz. HCl und wird aus letzterer Lsg. durch W. gefällt. Man trocknet neben konz. H_2SO_4. RAMMELSBERG (*Pogg.* **59**, 1843) 1). — 2. Versetzt man wss. H_3PO_4 bei Ggw. von HCl mit UCl_4, so fällt erst beim Kochen und Verdünnen mit viel h. W. flockiges bläulichgrünes Uranophosphat nieder, jedoch von wechselnder Zus. (2 bis 3 Mol. UO_2 auf 2 Mol. P_2O_5). ARENDT u. KNOP (*C.-B.* **1857**, 180). — **3.** Aus überschüssigem $NaPO_3$ und UCl_4. CHASTAING. — Grün, CHASTAING, grün und gelatinös. Tritt an KOH sämtliches oder fast sämtliches P_2O_5 ab, an NH_3 nichts. — Gef. 59.62 % UO_2, 11.43 H_2O (ber. 58.12, 11.54). RAMMELSBERG.

β[2]) *Mit 5 Mol. H_2O.* *Bzw.* $UO_2,P_2O_5,6H_2O$. — Nach A. COLANI von ALOY (*Rech. sur l'uranium et ses composés, Thèse, Toulouse* (*Paris*) **1901**, 26) erhalten. [S. Nachtrag.]

e) $UO_2,2P_2O_5$. *Bzw.* $U(PO_3)_4$. *Uranometaphosphat.* — Von HAUTEFEUILLE u. MARGOTTET zuerst dargestellt und als $UO_3,3P_2O_5$ beschrieben, dann von JOHNSSON dargestellt und als $UO_3,2P_2O_5$ beschrieben. Von diesen Autoren nicht analysiert. Von A. COLANI zuerst erkannt. [Vgl. a. die Anmerkungen zu den Analysen und die sehr ausführliche Diskussion der Frage im Original bei COLANI.] — Sollte ein Uranylsalz vorliegen, so wäre

die Säure $H_2P_4O_{11}$. Johnsson. — 1. Durch Zusammenschmelzen von UO_3 oder $U(PO_4)_2$ (aus Uranyl-Salz und Na_2HPO_4) mit dem vierfachen Gewicht HPO_3. Hautefeuille u. Margottet (*Compt. rend.* **96**, (1883) 849) [vgl. oben]; im Rosetiegel aus Porzellan oder Gold, auch mit H_3PO_4 statt mit HPO_3. Colani. — 2. Durch Lösen von $(UO_2)SO_4$ in geschm. HPO_3. Während des Entweichens von SO_3 geht die gelbe Farbe in eine grüne über; die Verb. scheidet sich erst nach starker Sättigung der HPO_3 mit $(UO_2)SO_4$ ab. Johnsson (*Ber.* **22**, (1889) 978). [Vgl. oben.] — Nach (1) smaragdgrüne rhombische Tafeln. Hautefeuille u. Margottet; Colani. Dünne Tafeln nach {001} mit den Randflächen {100} und {010}. Schulten bei Colani. Nach (2) mkr. grüne rechtwinklige Tafeln. Johnsson. Isomorph mit den Metaphosphaten des Al, Cr, Fe, Hautefeuille u. Margottet; jedenfalls mit Thoriummetaphosphat, mit dem es Mischkristalle gibt. Colani. D. 3.818, Mol.-Vol. 149. Johnsson. D. 3.9. Colani. Depolarisiert das polarisierte Licht kräftig. Hautefeuille u. Margottet. Schm. nicht in der Lötrohrflamme. Johnsson. [Über die Veränderung beim Erhitzen vgl. d, α[1]), Darst. (6) und (7).] Luftbeständig. Verwandelt sich beim Erhitzen in H (einige Stunden im Mermet-Ofen) vollkommen in UO_2 unter Entweichen von PH_3 und P. Die Lsg. des Rückstandes in HNO_3 gibt mit Ammoniummolybdat keinen Nd. mehr. (Dieselbe Eigenschaft haben alle übrigen Uranophosphate.) Geschm. Alkalihydroxyde geben infolge der Ggw. von Luft-O Alkaliphosphate und amorphe Uranate; Alkalikarbonate bei Luftabschluß (in CO_2) bei Rotglut Alkaliphosphate und UO_2, bei Luftzutritt statt des letzteren Uranat. (Ebenso verhalten sich alle übrigen Uranophosphate.) Bei gleicher Behandlung mit Alkali- oder Erdalkalichloriden kristallisieren grüne Prodd., anstatt gelber, wie die Formel von Johnsson erfordert. [Vgl. a. die Salze und Doppelsalze.] Colani. Unl. in W. und Säuren, Hautefeuille u. Margottet; selbst in konzentrierten. Johnsson. HCl, HNO_3, H_2SO_4, sogar konz. und sd., greifen nicht an. Erhitzt man 24 Stunden in einer luftleeren geschlossenen Röhre mit einer 50%ig. Lsg. von H_3PO_4 auf 175° bis 200°, so entstehen eine grüne Lsg., die sämtliche Rkk. der Uranosalze gibt, und sehr feine dünne grüne Nadeln ohne bestimmte Konturen (neben etwas unverändertem Metaphosphat), die der Untersuchung große Schwierigkeiten entgegensetzen. Konz. sd. Alkalilaugen greifen oberflächlich an unter Schwarzfärbung. Es entsteht Alkaliphosphat und UO_2, das einen schützenden Überzug bildet. Colani.

	Berechnet für		A. Colani im Goldtiegel			A. Colani im Porzellantiegel			
	$UO_3,3P_2O_5$	$UO_2,2P_2O_5$							
UO_2	38.0	48.9	48.4	48.2			47.9	48.4	48.5
P_2O_5	59.6	51.0	51.1	51.6	51.2[1])	51.3[2])	51.0[3])	51.6[4])	52.0[4])
		99.9	99.5	99.8			98.9	100.0	100.5

		A. Colani nach (1) im Goldtiegel [1])			nach Johnsson
UO_2	48.9	47.8	48.2	48.9	53.1	47.8
P_2O_5	51.0	51.4	52.0	51.4	46.4	52.0
$UO_2,2P_2O_5$	99.9	99.2	100.2	100.3	99.5	99.8

[1]) Mit Orthophosphorsäure dargestellt. — [2]) Der Vers. wurde gemacht, um dem Einwurf einer Reduktion durch Verunreinigungen des Au zu begegnen. — [3]) Um zu zeigen, daß das dem Ergebnis bei früheren Autoren entgegengesetzte nicht durch Anwesenheit reduzierender Substanzen in der HPO_3 verursacht ist, wurde Orthophosphorsäure verwendet. — [4]) Es wird die Möglichkeit einer Reduktion durch Flammengase angenommen. Der Vers. wird daher im Rose-Tiegel mit einem schnellen O-Strome vorgenommen. Das anfänglich gebildete Uranylsalz muß also O verlieren, was auch noch durch Verss. wahrscheinlich gemacht wird. Colani.

C². *Uranylphosphate.* — Vgl. a. S. 1054 u. 1055. — a) *Verschiedenes.* — Uranylphosphat [im Original: Phosphat des Uransesquioxyds unter der Annahme von U = 120] gibt sehr gut krist. Verbb. mit Silberphosphat und den Monoxydphosphaten. Hautefeuille u. Margottet (*Compt. rend.* **96**, (1883) 1144). Über die Rk. zwischen Uranylphosphat und K_2SO_4 s. Grandeau bei Kaliumuranat.

b) $5UO_3,2P_2O_5$. *Bzw.* $(UO_2)_3(PO_4)_2,(UO_2)_2(HPO_4)_2,xH_2O$(?). *Tridiuranylphosphat.* — Versetzt man 3 Mol. wss. $(UO_2)(NO_3)_2$, das etwas freie HNO_3 enthält, mit 2 Mol. wss. Na_3PO_4, so erhält man einen hellgelben pulvrigen Nd., dem Essigsäure nur sehr wenig Natriumuranylacetat entzieht. — Wird beim Glühen schwach gelblichgrün und bleibt so beim Erkalten. Der O des UO_3 verhält sich zu dem des P_2O_5 wie 15 : 10, das Salz hat daher wohl obige Zus. Bei überschüssigem Na_3PO_4 erhält man ein Na-haltiges Salz. [Vgl. bei U und Na.] Werther.

c) $2UO_3,P_2O_5$. α) *Wasserfrei. Bzw.* $(UO_2)_2P_2O_7$. *Uranylpyrophosphat.* — 1. Hinterbleibt beim Glühen von Diuranylorthophosphat. Knop u. Arendt. Der Rückstand [von ammoniakhaltigem Uranylorthophosphat?] ist wiederholt mit HNO_3 zu glühen, bis er rein gelb geworden ist. Kitchin (*Chem. N.* **27**, 199; *J. B.* **1873**, 921). — 2. Beim Eingießen von nicht überschüssigem $Na_4P_2O_7$ in wss. $(UO_2)(NO_3)_2$ entsteht ein voluminöser Nd., der allmählich kristallinisch wird. Man erhitzt auf 100°. Girard (*Compt. rend.* **34**, 22; *J. B.* **1852**, 377). [Vgl. a. γ²)]. — 3. Aus $4UO_3,3P_2O_5$, 9 bis $10H_2O$ in Berührung mit der Mutterlauge nach einiger Zeit. Chastaing (*Bull. soc. chim.* [2] **34**, 20; *J. B.* **1880**, 353). — Gelber Nd. Verwittert an der Luft und wird blaßgelb. Verliert bei 100° 11 % H_2O (ber. für 5 Mol. 11.14 %). — Unl. in W., A. und Ae., l. in HNO_3; aus der Lsg. durch Alkalihydroxyd wieder abgeschieden. L. in überschüssigem wss. $Na_4P_2O_7$, nicht in Na_2HPO_4, sodaß ersteres von letzterem durch sehr verd. Lsg. von $(UO_2)(NO_3)_2$ unterschieden werden kann.

	Girard.	Bei 100°		Girard	Kitchin
$2UO_3$	576		80.22	79.9	(Mittel)
P_2O_5	142		19.78	19.0	19.90
$2UO_3,P_2O_5$	718		100.00	98.9	

β) *Mit x Mol. H_2O.* — Vgl. S. 1065 u. 1075. — In w. Lsg. von Uranylacetat gibt $NaPO_3$ einen gelben Nd. Chastaing.

γ) *Mit 4 Mol. H_2O.* γ¹) $2(UO_2)HPO_4,3H_2O$. *Diuranylorthophosphat.* — Beim Behandeln des UO_3 mit verd. H_3PO_4 und Auswaschen geht $(UO_2)(H_2PO_4)_2$ in Lsg., während γ¹) zurückbleibt. — Hellgelb, amorph. Verliert [vgl. α)] bei 120° 7.03 % H_2O (ber. für 3 Mol. 6.84), dann bis 170° nichts mehr, beim Glühen sämtliches. Wird beim Glühen dunkelgelb, beim Erkalten wieder hell. Werther (*J. prakt. Chem.* **43**, (1848) 322). — Gibt, wie alle Uranylorthophosphate, beim Schmelzen mit verkohltem K-Na-Tartrat, Werther, mit Na_2CO_3 und KCN, H. Rose, P_2O_5 völlig an das Alkali ab, während sämtliches U als UO_2 zurückbleibt. Geglüht, mit W. befeuchtet und neben konz. H_2SO_4 getrocknet, nimmt es 6.86 (ber. für 3 Mol. 7.52) % H_2O auf, welche sich bei 175° austreiben lassen. Werther.

γ²) $(UO_2)_2P_2O_7,4H_2O$. *Uranylpyrophosphat.* — Durch Fällung von Uranylsalzen mit $Na_4P_2O_7$. (Dieselbe Menge P in der Form von $Na_4P_2O_7$ fällt nur ²/₃ soviel UO_3 wie in der Form von Na_2HPO_4. Die Verb. ist ohne Zweifel ein Pyrophosphat.) Chastaing.

γ¹)			Werther	γ²)	Ber. mit dem U-Aequ. von		
				Wasserfrei	Ebelmen	Peligot	Chastaing
$2UO_3$	576	72.91	72.16	UO_3	80.09	80.22	80.12
P_2O_5	142	17.98	17.96	P_2O_5	19.91	19.78	19.75 bis 19.90
$4H_2O$	72	9.11	9.66				
$2UO_3,P_2O_5,4H_2O$	790	100.00	99.78	$(UO_2)_2P_2O_7$	100.00	100.00	

Die Best. des H_2O bei γ²) ergibt mehr als 3 ¹/₃ Mol. Chastaing.

δ) *Mit 7 Mol. H_2O. Bzw.* $(UO_2)HPO_4,3H_2O$. — Erhalten beim Vers., $Na(UO_2)PO_4,3H_2O$ nach derselben Methode wie das NH_4- und K-Salz darzustellen. — Schwefelgelb, kristallinisch. Lienau (*Beiträge zur Kenntnis der Uranylsalze, Dissert., Berlin* (*Leipzig*) **1898**, 25).

		Lienau	
UO_3	68.63	68.69	68.80
P_2O_5	17.03	17.24	16.70
H_2O	14.34		
$2UO_3,P_2O_5,7H_2O$	100.00		

ε) *Mit 9 Mol. H_2O. Bzw.* $(UO_2)HPO_4,4H_2O$. — 5 g Monoammoniumphosphat und 18 g krist. Uranylnitrat geben in wss. Lsg. einen mikrokristallinischen Nd. Wird er nach dem Dekantieren mit 500 g W. bis zum Sieden erhitzt und durch Zusatz kleiner Mengen HCl fast vollständig wieder in Lsg. gebracht, so scheiden sich aus der h. filtrierten Fl. nach einigen Tagen Krusten dieser Verb. ab. Ggw. von Ca-Salzen beschleunigt das Auskristallisieren wesentlich, ohne jedoch die B. größerer Kristalle zu veranlassen. Nachdem eine derartige Lsg. 5 Jahre an der Luft gestanden hatte, war am Boden der tiefgelb gewordenen Fl. eine Druse entstanden, deren gelbe durchsichtige, 2 bis 3 mm lange Kristalltäfelchen obige Formel besaßen. — Gelb. Tetragonal. $a:c = 1:1.7284$. Beobachtete Formen: c{001}, m{110}, o{111}, x{229}, y{1.1.30}. $(111):(001) = 67°45'$; $(229):(001) = 28°30'$; $(1.1.30):(001) = 4°39'$. [Vgl. a. P. Groth (*Chem. Kryst.* **1908**, II, 849).] Bourgeois (*Bull. soc. franç. minér.* **21**, 32; *C.-B.* **1898** II, 123). [Vgl. a. ζ).]

ζ) *Mit 10 Mol. H_2O. Bzw.* $(UO_2)HPO_4,4^1/_2H_2O$. — 1. Fügt man in Lsg. zu Uranylacetat H_3PO_4, solange noch ein Nd. entsteht, so erhält man nach dem Auswaschen ein deutlich kristallinisches Pulver. Werther. Laugier (*Ann. Chim. Phys.* **24**, (1823) 239) erhielt so einen amorphen gelbweißen Nd., ll. in $(NH_4)_2CO_3$; Jörgensen auch ein amorphes Salz, aber aus $(UO_2)(NO_3)_2$ und 10%-ig. H_3PO_4 beim Stehen ein kristallinisches, dem nach (4) dargestellten ganz ähnlich. — 2. Man zers. NaH_2PO_4 mit $(UO_2)(NO_3)_2$ oder 3. man versetzt das bei unvollständiger Fällung von Na_3PO_4 mit $(UO_2)(NO_3)_2$ gewonnene Filtrat durch einen Überschuß des letzteren Salzes. Werther. H. Deville (*Ann. Chim. Phys.* [3] **61**, (1861) 446) zers. wss. saures Calciumphosphat bei 50° bis 60° mit überschüssigem $(UO_2)(NO_3)_2$. — 4. Die Lsg. des Uranylnitratphosphats [S. 1130] in wenig h. W. scheidet allmählich ζ) kristallinisch ab. Durch Auflösen in HCl, Verdunsten neben konz. H_2SO_4, Auflösen des zurück bleibenden Syrups in wenig w. W. und Stehenlassen der Lsg. erhält man deutlichere Kristalle. Heintz (*Ann.* **151**, 218; *J. B.* **1869**, 287). — Nach (1) etwas dunkler gelb als γ). Werther. Nach (3) gelbe kristallinische Krusten, etwas dunkler als Calciumuranylphosphat. Deville. Nach (4) gelbe, etwas ins Grünliche spielende, mkr. rechtwinklige Täfelchen, unl. in Wasser. Die Lsg. in HNO_3 setzt bei freiwilligem Verdunsten Uranylnitratphosphat ab. — Verliert bei 110° 12.79% H_2O (ber. für 6 Mol. 12.03), erst beim Glühen sämtliches. Heintz. Das lufttrockne Salz gibt schon bei 60° 2 Mol. H_2O ab, beim Glühen im ganzen 18.46%. Werther. Die Angaben Werthers über den Wasserverlust bei 120° sind unverständlich. Jörgensen (ds. Handb., 6. Aufl., II, **2**, 392).

			Werther	Laugier	Dewel
	Lufttrocken		nach (1)	(1)	(4)
$2UO_3$	576	64.14	64.78	61.0	63.95
P_2O_5	142	15.81		16.6	16.23
$6H_2O$	108	12.03	18.46	22.0	12.79
$4H_2O$	72	8.02			7.75
$2UO_3,P_2O_5,10H_2O$	898	100.00		99.6	100.72

Dewel bei Heintz. Bei mehreren Analysen des geglühten Salzes fand Werther das Verhältnis zwischen dem O des P_2O_5 und dem des UO_3 wie 5 : 6.15. Nach Deville enthält die nach (3) dargestellte Verb. 19% oder 9 Mol. H_2O im ganzen.

γ) *Mit 15 Mol. H_2O.* *Bzw.* $(UO_2)HPO_4.7H_2O$. — Entsteht beim Vers., $Li(UO_2)PO_4.3H_2O$ wie das entsprechende K- und NH_4-Salz darzustellen. Lienau (a. a. O., 26).

		Lienau	
UO_3	59.24	59.16	59.11
P_2O_5	14.66	14.59	14.59
H_2O	26.00		
$2UO_3.P_2O_5.15H_2O$	100.00		

δ) $4UO_3.3P_2O_5$. α) *Wasserfrei.* — Entsteht beim Vermischen gleicher Mol. von HPO_3 und UO_3 als gelber Nd. In Lsg. bleibt $UO_3.2P_2O_5$. Chastaing (*Bull. soc. chim.* [2] **34**, (1880) 20).

β) *Mit 7 Mol. H_2O.* — Aus γ) bei 110°. Chastaing.

γ) *Mit 9 bis 10 Mol. H_2O.* — Aus Uranylacetat und $NaPO_3$. Unmittelbar nach der B. aus der Fl. zu entfernen. — Gelber Nd. Hat nach dem Trocknen bei 25° bis 30° 10 Mol. H_2O, hält bei 100° 9 bis 10 Mol. H_2O zurück; gegen 110° entsteht β). Geht in Berührung mit der Mutterlauge nach und nach in $2UO_3.P_2O_5.xH_2O$ über. Chastaing.

ε) $UO_3.P_2O_5$. α) *Wasserfrei. Bzw.* $(UO_2)(PO_3)_2$. *Uranylmetaphosphat.* — Wird durch Erhitzen von $(UO_2)(H_2PO_2)_2.H_2O$ (S. 1123) mit HNO_3 und Glühen, oder durch Oxydation des beim Glühen jenes Salzes hinterbleibenden Rückstandes mit HNO_3, in ersterem Falle als gelbgrüne schaumige M. erhalten. Schmelzen mit Na_2CO_3 bewirkt auch bei Zusatz von KCN keine völlige Trennung des P_2O_5 vom Uran. Rammelsberg (*Ber. Berl. Akad.* **1872**, 447).

β) *Mit 5 Mol. H_2O.* *Bzw.* $(UO_2)(H_2PO_4)_2.3H_2O$. *Monouranylorthophosphat.* — Kocht man UO_3 mit wenig H_3PO_4, so hinterbleibt hellgelbes $2(UO_2)HPO_4.3H_2O$ [S. 1127], während die gelbe Fl. neben H_2SO_4 allmählich dicht zusammen gruppierte zitronengelbe, nicht meßbare Kristalle von β) abscheidet. — Verliert bei 100° 7.5% H_2O (ber. für 2 Mol. 6.92), bei 110° bis 120° 11.1, bei langem Erhitzen bis auf 160° im ganzen 13.3% (ber. für 4 Mol. 13.85), wobei es matt und hellgelb wird. Erst beim Glühen entweicht der Rest des H_2O unter Aufblähen. Verliert selbst bei heftigem Glühen keine Säure und schmilzt nicht. W. zers., indem sich P_2O_5 mit wenig UO_3 löst, und ein basisches Salz zurückbleibt. L. in H_3PO_4; aus dieser Lsg. scheidet NH_3 ein NH_3-haltiges Salz ab. Werther.

	Lufttrocken.	Werther (Mittel)	
UO_3	288	55.38	55.25
P_2O_5	142	27.31	27.10
$5H_2O$	90	17.31	17.30
$UO_3.P_2O_5.5H_2O$	520	100.00	99.65

ζ) *Übersaure Salze.* α) *Verschiedenes.* — Beim Auflösen von Diuranylorthophosphat oder von Uranylkarbonat in H_3PO_4 und Abdampfen bleibt eine amorphe klebrige, an der Luft feucht werdende M. zurück. Richter. — Beim Erhitzen des UO_3 mit syrupartiger Phosphorsäure bleibt eine gelbliche M., die in W. völlig l. ist, zurück. Die Lsg. wird durch KOH gelb, durch NH_3 oder Alkalikarbonate nicht gefällt. H. Rose (*Traité complet d'anal. chim., Paris* **1859**. I. 145).

β) $UO_3.2P_2O_5$. — Aus der Mutterlauge von δ, α). Chastaing. [Vgl. a. $UO_3.2P_2O_5$ (S. 1125).]

γ) $UO_3.3P_2O_5$. *Bzw.* $U(PO_3)_6$. *Uranimetaphosphat.* — Vgl. bei $UO_3.2P_2O_5$ [S. 1125].

III. Uran, Phosphor und Stickstoff. A. *Uraninitratphosphat.* $2UO_3,N_2O_5,P_2O_5,16H_2O$. — Aus einer konz. Lsg. von $(UO_2)HPO_4,4^1/_2H_2O$ [S. 1128] in HNO_3 scheidet sich beim Stehen in der Kälte ein kristallinischer gelber etwas ins Grünliche spielender Nd. von Aggregaten mkr. Prismen ab, deren Enden undeutlich ausgebildet sind. Löst sich bei ganz gelinder Wärme in der Mutterlauge und erscheint beim Erkalten wieder. Da W. zers., sind die Kristalle durch Pressen von der Mutterlauge zu befreien. — Schm. bei schwachem Erwärmen und gibt H_2O und reichlich N_2O_5 ab; bei weiterem Erhitzen wird die M. wieder fest und läßt schließlich Uranylpyrophosphat zurück. — Warmes W. löst leicht, nach einiger Zeit scheidet sich aber kristallinisches $(UO_2)HPO_4,4^1/_2H_2O$ ab, von dem etwas in der frei werdenden HNO_3 gelöst bleibt. — Ll. in HNO_3, HCl und H_2SO_4; Essigsäure löst in der Kälte nicht klar und scheidet beim Erwärmen Uranylphosphat ab. Dieses krist. auch aus der Lsg. in k. etwas verd. Essigsäure nach längerem Stehen. Heintz (*Ann.* **151**, 216; *J. B.* **1869**, 287).

			Dewel (Mittel)
$2UO_3$	576	51.70	50.99
N_2O_5	108	9.70	10.31
P_2O_5	142	12.75	12.52
$16H_2O$	288	25.85	26.29
$2UO_3,N_2O_5,P_2O_5,16H_2O$	1114	100.00	100.11

Dewel bei Heintz.

B. *Ammoniumuranylphosphate.* a) *Von nicht näher angegebener Zusammensetzung.* — Aus durch Essigsäure angesäuerten h. Lsgg. von Phosphaten, die reichlich NH_4-Salze enthalten, scheidet Uranylacetat sofort sämtliches P_2O_5 als ammoniumhaltiges Uranylphosphat aus. Bei Zusatz von wenigen Tropfen Chloroform und kurzem Kochen wird der Nd. leicht filtrierbar. Beim Glühen läßt er Uranylpyrophosphat zurück, das sehr nahe an 20% (ber. 19.78) P_2O_5 enthält. [Vgl. a. Uranylsalze (S. 1075).] Der bei 100° getrocknete Nd. enthielt in einem Versuche 4% $(NH_4)_2O$ und ergab beim Glühen in einer Reihe von Verss. 6%, in 2 Verss. 9.7% Gewichtsverlust. Arendt u. Knop (*C.-B.* **1856**, 769, 803).

b) $(NH_4)(UO_2)PO_4,3H_2O$. — Zu 2 Mol. (5.75 g) $(NH_4)H_2PO_4$, die in k. W. gelöst sind, werden 2 Mol. (3.15 g) HNO_3 und in dünnem Strahl aus einer Bürette unter starkem Umrühren so viel einer Uranylnitrat-Lsg. gegeben, daß 2 Mol. UO_3 (41 ccm einer Lsg. mit 0.351 g in 1 ccm) zur Anwendung kommen. Man saugt ab, wäscht mit k. W. und trocknet an der Luft. — Kristallinisch. Unl. in W. und Essigsäure. L. in allen Mineralsäuren, in Oxalsäure und Alkalikarbonat-Lsgg. Lienau (*Beiträge zur Kenntnis der Uranylsalze, Dissert., Berlin* (*Leipzig*) **1898**, 23).

			Lienau
$(NH_4)_2O$	5.95	5.69	5.79
UO_3	65.56	65.50	65.88
P_2O_5	16.19	16.20	16.19
H_2O	12.30		
$(NH_4)_2O,2UO_3,P_2O_5,6H_2O$	100.00		

IV. Uran, Phosphor und Chlor. A. *Uranpentaphosphorpentachlorid.* UCl_5,PCl_5. — Man erhitzt wasserfreies UO_3 mit viel überschüssigem PCl_5 im zugeschm. Rohr bis zum Schmelzen des PCl_5 und dann weiter 3 bis 4 Tage. Diese Verb. wird durch Erhitzen auf 180° bis 190° in trocknem CO_2 von $POCl_3$ und wenig Cl befreit. — Gelbrote, in der Hitze ziegelrote, amorphe M., die zur dunklen Fl. schmelzbar ist. Dabei entweicht kein PCl_5. Nahe der Glühhitze sublimieren eine weißgelbe poröse M. und in der Nähe der erhitzten Stelle hellgelbe Kristalle. Es bleibt ein grünlicher, in W. mit grüner Farbe l. Rückstand. Beim Erhitzen in H tritt erst bei 200° bis 300° Zers. ein; bei stärkerer Hitze schm. die Verb. und liefert HCl, PH_3 und etwas roten P.

Der Rückstand ist grünlichbraun und löst sich fast völlig in W. mit grüner Farbe. Gibt bei mehrtägigem Erhitzen mit trocknem KCl auf etwa 300° im verschlossenen Rohr PCl_5, Cl und durch UCl_4 grün gefärbtes KCl. Zers. sich mit W. (nach $2(UCl_5,PCl_5) + 9H_2O = UP_2O_7 + UO_2Cl_2 + 18HCl$) und zerfließt damit allmählich zur grünen Fl. Mit mehr W. erstarrt alles zur grünen Gallerte, welche sich in verd. HCl nicht, in verd. HNO_3 erst allmählich unter gelber Färbung löst. Cronander (*Upsala Årsskr.* **1873**; *J. B.* **1873**, 222).

			Cronander.	
U	240	38.34	37.16	
P	31	4.95	4.78	4.82
10Cl	355	56.71	56.37	56.55
$UPCl_{10}$	626	100.00	98.31	

B. *Uranochloridphosphat.* $UCl_4,U_3(PO_4)_4$. — 1. Durch Einw. von UCl_4 bei Dunkelrotglut auf Metaphosphorsäure. [Apparatur im Original.] — 2. Besser unter Anwendung eines beliebigen Uranophosphats (z. B. 1 T. Pyrophosphat auf 10 T. UCl_4). — Grüne rhombische Kristalle. Nach Schulten a : b : c = 0.8376 : 1 : 0.3737. Prismen von m{110}, mit a{100}, als Endflächen r{101}. Zwillinge nach r. (110) : (1$\bar{1}$0) = 79°54′; (110) : (101) = *71°48′; (001) : ($\bar{1}$01) = *48°5′. Vollkommen spaltbar nach r und nach a. [Vgl. a. P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 847)]. Wl. in HCl, l. in HNO_3 und Königswasser. A. Colani (*Ann. Chim. Phys.* [8] **12**, (1907) 127).

		nach	A. Colani. (1)	(2)
U	64.7		64.2	64.9
Cl	9.5		9.5	9.8
O	6.4			
P_2O_5	19.1		20.3	19.2
$UCl_4,U_3(PO_4)_4$	99.7			

Uran und Bor.

A. *Uranoborat*(?) — Der graugrüne Nd., den Borax mit UCl_4 gibt, besteht fast nur aus Uranohydroxyd. Er schwärzt sich schnell und wird nach längerer Zeit an der Luft gelb. Rammelsberg.

B. *Uranylborat.* — Durch Fällen eines Uranylsalzes mit Borax. — Blaßgelb, swl. in Wasser. Richter.

C. *Uranylperborat.* UBO_4. — Aus Perboraten und UO_2. — Gelb. Sehr beständig. — Gef. 5.029% akt. O. Brutat u. Dubois (*Compt. rend.* **140**, 506; *C.-B.* **1905** I, 853).

Uran und Kohlenstoff.

Übersicht: I. Uranikarbid, S. 1131. — II. Uran, Kohlenstoff und Sauerstoff, S. 1132. — III. Uran, Kohlenstoff und Stickstoff, S. 1140. — IV. Uran, Kohlenstoff und Schwefel, S. 1144. — V. Uran, Kohlenstoff und Halogene, S. 1144. — VI. Uran, Kohlenstoff und Phosphor, S. 1145. — VII. Verbindungen von Uransalzen mit organischen Stoffen, S. 1145.

I. Uranikarbid. U_2C_3. — Etwa 800 g eines Gemisches von 500 g gereinigtem UO_3 des Handels und 60 g Zuckerkohle werden im Kohlentiegel 8 bis 10 Minuten im elektrischen Ofen mit 900 Amp. und 50 Volt. erhitzt. Nach etwa 5 Minuten beginnt die Rk. Man läßt im Ofen erstarren. Enthält mehr oder weniger Graphit. — Dichte Stücke von metallischem Aussehen und kristallinischem Bruch. Erinnert an die Farbe des Bi. U. Mk. deutlich kristallinisch. Die Kristalle werfen das Licht lebhaft zurück. Zeigt mitunter regel-

mäßige viereckige Oberflächen. $D.^{18}$ 11.28 (in Benzol bestimmt). Ritzt Glas und Bergkristall, nicht Korund. Gibt beim Schlagen mit einem harten Körper (wie U) helle Funken. Fängt bei unvorsichtigem Pulvern im Achatmörser Feuer. Schmp. höher als der des Pt. Verbrennt in O bei 370° mit Knall; hat die Rk. an einem Punkte begonnen, so pflanzt sie sich ohne weiteres Erhitzen durch die ganze M. fort unter Entw. von viel CO_2. Der Rückstand, ein schwarz-veilchenblaues Oxyd, liefert auf Porzellan einen grünen Strich. N greift bei 1100° an; die Verwandlung in Nitrid ist unvollständig. Wird der Rückstand mit KOH behandelt, so entwickelt sich deutlich nachweisbar NH_3. Mit NH_3 entsteht bei Rotglut unter unvollständiger Zers. ein Nitrid. Entflammt mit NO_2 bei 370°. Es bleibt ein schwarzer Rückstand von komplexer Zus. zurück. Verbrennt im Schwefeldampf unter Entflammung bei der Schmelz-Temp. des Glases unter B. von Uransulfid [US_2?] und CS_2. Se reagiert bei niedrigerer Temp. als S unter ziemlich lebhafter Entflammung und B. von Selenid. H_2S gibt bei 600° ein Sulfid. Fl wirkt in der Kälte nicht ein; bei schwachem Erhitzen Verbrennung mit lautem Knall. Cl greift bei 350° unter Entflammung an und liefert ein flüchtiges Uranchlorid [UCl_4?]. Br bringt bei 390° schwache Entflammung hervor. J greift ohne Entflammung unterhalb Rotglut an; es entsteht eine wenig flüchtige und in W. mit grüner Farbe l. Masse. HCl reagiert gegen 600° unter Entflammung und B. eines Chlorids, das mit W. eine unbeständige braune Lsg. liefert. Beim Schmelzen mit KNO_3 oder $KClO_3$ bildet sich unter lebhafter Entflammung Alkaliuranat. Die merkwürdigste Rk. ist diejenige auf H_2O. Bei gewöhnlicher Temp. und Ggw. von viel W. entwickelt sich langsam Gas, schneller bei geringer Menge W. oder langsamer Steigerung der Temp. Bei Luftabschluß bildet sich gleichzeitig grünes Uranhydroxyd, bei Luftzutritt dunkelgraues, fast schwarzes. Das entwickelte Gas besteht nicht aus einem reinen Kohlenwasserstoff. Gef. 0.17 (0.72)% C_2H_2, 6.77 (5.16) C_2H_4, 78.05 (80.60) CH_4, 15.01 (13.52) H. Die Ggw. des H wird der sekundären Einw. eines wasserhaltigen Uranoxyds, das ein kräftiges Reduktionsmittel sein müßte [vgl. U_2O_3 von Peligot und UO_2 (S. 1059)], zugeschrieben. In den gasförmigen Kohlenwasserstoffen findet sich nur $^1/_3$ des im Karbide enthaltenen C vor. Die fehlenden $^2/_3$ lassen sich in Form fl. und fester, teilweise ungesättigter Kohlenwasserstoffe nachweisen. Wasserdampf zers. das Karbid bei Dunkelrotglut unter Entflammung, B. eines schwarzen Oxyds und Entw. von CO_2. Verd. HCl, H_2SO_4, HNO_3 greifen langsam in der Kälte an. Die Lsg. ist anfangs grün, zuletzt gelb. Die konz. Säuren, außer HNO_3, reagieren in der Kälte nur schwer, beim Erhitzen unter stürmischer Zers. Moissan (*Bull. soc. chim.* [3] **17**, (1897) 12; *Ann. Chim. Phys.* [7] **9**, (1896) 323). [S. a. S. 1052, unten.]

		Moissan		
U	93.02	92.4	92.5	93.1
C	6.97	7.6	7.5	6.9
U_2C_3	99.99	100.0	100.0	100.0

[Im Original genaue Angaben über die Analysenmethoden und die Mengen der Verunreinigungen durch Graphit, N und Ca. Die gef. Zahlen nach Abzug dieser Verunreinigungen ungerechnet.]

II. Uran, Kohlenstoff und Sauerstoff. A. *Uranylkarbonate.* a) *Basisch.* $5(UO_2)(OH)_2,3(UO_2)CO_3,6H_2O$. — 10 g krist. Uranylnitrat und 5.7 g krist. Na_2CO_3 werden in je 20 ccm W. gelöst. Vereinigt man die n. Lsgg. in der Kälte, so färbt sich die Fl. zunächst nur dunkler, dann scheidet sich unter heftiger Entw. von CO_2 die Verb. ab, die mit A. gewaschen wird. — Orangefarbiger Niederschlag. Seubert u. Elten (*Z. anorg. Chem.* **4**, 80; *J. B.* **1893**, 312).

		Seubert u. Elten	
U	72.84	72.39	71.64 72.16
CO_3	6.85	6.97	
H	0.84		
O	19.47		
$5(UO_2)(OH)_2,3(UO_2)CO_3,6H_2O$	100.00		

Mit 0.81% Na verunreinigt. Seubert u. Elten.

b) *Normal*(?). — Uranihydroxyd zieht aus der Luft kein CO_2 an. Ebelmen. Drenckmann. Bleibt bei gelindem Erhitzen des Ammoniumuranylkarbonats als lebhaft orangegelbes Pulver zurück. Lecanu. Peligot. [Vgl. jedoch Ebelmen unter III, B^2, b, γ) (S. 1141)] — Der aus $(UO_2)(NO_3)_2$ durch K_2CO_3 gefällte zitronengelbe Nd. enthält, wenn er mit k. W. gewaschen und an der Luft getrocknet ist, 81.98% UO_3, 3.87 CO_2, 3.66 K_2O, 10.49 H_2O und ist wohl nur ein loses Gemisch von UO_3 und K_2CO_3, Ebelmen, [oder wohl eher von Kaliumuranat und Uranylkarbonat]. Parkman (*Am. J. sci.* (*Sill*). [2] **34**, (1862) 326) fand in dem aus $(UO_2)(NO_3)_2$ durch möglichst wenig Na_2CO_3 gefällten, nicht ausgewaschenen feuchten Nd. auf 3 Mol. UO_3 2 Mol. CO_2, in dem aus $(UO_2)SO_4$ durch [überschüssiges?] Na_2CO_3 gefällten auf 3 Mol. UO_3 1 Mol. CO_2, gibt aber selbst zu, daß die Ndd. unzweifelhaft Gemenge von $Na_2U_2O_7$ und $(UO_2)CO_3$ waren. — Nach Brande löst sich [unreines] Uranihydroxyd in wss. CO_2 und fällt beim Erhitzen fast frei von CO_2 nieder. — Aus wss. $(UO_2)(NO_3)_2$ erhält man durch allmählichen Zusatz von K_2CO_3 einen hellgelben Nd. mit 17% CO_2. Auswaschen behufs Darst. von $(UO_2)CO_3$ führte zu einem Gemisch von Karbonat und Oxyd. Oechsner de Coninck (*Bull. Acad. Belg.* **1904**. 363; *C.-B.* **1904** I, 1640).

B. *Uranacetate.* B^1. *Uranoacetat*[?]. — Die Lsg. des Uranohydroxyds in verd. Essigsäure gibt bei freiwilligem Verdunsten eine dunkelgrüne M. Sie besteht aus warzenförmig vereinigten feinen Nadeln und enthält viel B^2,b). Verdunstet man bei gelinder Wärme an der Luft, so setzt sich das meiste U als Uranouranioxyd ab. Rammelsberg (*Pogg.* **58**, (1843) 34).

B^2. *Uranylacetate.* a) *Basisch.* α) $2(UO_2)(OH)_2,(UO_2)(C_2H_3O_2)_2$. — 1. Durch Kochen einer Lsg. von b) am Rückflußkühler. — 2. Durch Abdampfen auf dem Wasserbade. — 3. Eine Lsg. von 4 g der Verb. b) in 10 ccm h. W. wird nach dem Filtrieren 6 Stunden im zugeschm. Rohr auf 140° erhitzt. — Nach (1) Ausbeute 25%, nach (2) 80% des angewandten Uranylacetats. — Schwefelgelb. Bei 320-facher Vergrößerung einheitlich aussehende Prismen, nach (1) besser ausgebildet als nach (2). Fast unl. in W., A. und Ae., ll. in Essigsäure, HCl, HNO_3, H_2SO_4. KOH zers. unter B. von Kaliumuranat. Zehenter (*Monatsh.* **21**, (1900) 235).

β) $(UO_2)(OH)_2,(UO_2)(C_2H_3O_2)_2$. β^1) *Wasserfrei.* — Aus β^2) beim Erhitzen auf 150°. — Goldgelb. Zehenter.

	Berechnet α)	nach	Zehenter Gefunden (1) u. (2)		(3)	Berechnet β^1)	Zehenter Gefunden	
U	71.81		71.41	71.66	71.46	68.91	69.48	69.39
C	4.79	4.77		4.43		6.91	7.01	
H	1.01	1.12		1.10		1.16	1.10	

β^2) *Mit* $3^1/_2$ *Mol.* H_2O. — Scheidet sich beim Stehen einer gesättigten Lsg. von Uranylacetat unter öfterem Umschütteln im Halbdunkeln ab. — Schwefelgelb, kristallinisch. U. Mk. bei 450-facher Vergrößerung einheitlich aussehende Kristalle von meist prismatischer Form, anscheinend rhombisch. Verliert bei 150° 8.49 bzw. 8.62% H_2O (ber. für $3^1/_2$ Mol. 8.32%); dabei ändert sich die Farbe in Goldgelb. Wl. in W., ll. in HCl, verd. H_2SO_4 und h. Essigsäure, unl. in Alkohol. K. W. verändert nicht, h. W. ruft Gelbfärbung und Änderung des Aussehens der Kristalle hervor. KOH färbt dunkelgelb, ohne zu lösen. Zehenter.

b) *Normal.* $(UO_2)(C_2H_3O_2)_2$. α) *Wasserfrei.* — Aus β²) bei 110°. Zehenter. [Vgl. a. β²).] — Mol.-Gew. gef. 309.2, 259.3, 227.9, 191.9 (ber. 389.4). Dittrich (*Z. physik. Chem.* **29**, (1899) 499). — Gef. 73.36% UO_3 (ber. 73.78). Zehenter.

β) *Wasserhaltig.* β¹) *Allgemeines.* — Man erhitzt $(UO_2)(NO_3)_2$ bis zur beginnenden Entw. von O, löst die gelbrote M., die noch etwas N_2O_5 enthält, in w. konz. Essig und dampft zur Kristallisation [Näheres siehe unter β²) u. β³)] ab, wobei $(UO_2)(NO_3)_2$ in der Mutterlauge bleibt. Wertheim (*J. prakt. Chem.* **29**, (1843) 209).

β²) *Mit 2 Mol. H_2O.* — In chemisch reinem, besonders natriumfreiem, Zustande im Handel schwer erhältlich. Das von verschiedenen Orten bezogene Präparat ist — sogar unter dem Namen „Uranium aceticum puriss." und „essigsaures Uranoxyd für analytische Zwecke" — nur mehr oder minder reines Natriumuranylacetat. Erst auf diese Verhältnisse aufmerksam gemacht, bringt die Firma E. Merck in Darmstadt ein brauchbares Präparat in den Handel, das von dem Natriumdoppelsalze dadurch zu unterscheiden ist, daß es 1. schon bei schwacher Vergrößerung in prismenförmigen Kristallen erscheint, während das Doppelsalz die charakteristischen Tetraeder bildet, und 2. beim Glühen schwarzes U_3O_5 und nicht gelbes Natriumuranat hinterläßt. Zehenter. Das „reine" Handels-Prod. enthält, wie alle nicht mit besonderer Sorgfalt dargestellten Präparate, $(UO_2)(NO_3)_2$. G. Wyrouboff (*Bull. soc. franç. minér.* 8, (1885) 116). — Schießt bei geringer Abkühlung der Lsg. unter β¹), am deutlichsten aus einer sehr sauren, an. — Gelbe rhombische Prismen. Wertheim. a : b : c = 0.7817 : 1 : 0.3554. Beobachtete Formen m{110}, a{100}, r{101}; untergeordnet n{120}, b{010}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *76° 1′/2′; (120) : ($\bar{1}$20) = 65° 13′/2′; (101) : ($\bar{1}$01) = *48° 54′. Vollkommen spaltbar nach n{120}, deutlich nach m, a und b, unvollkommen nach c. Deutlicher Pleochroismus. Schabus (*Best. der Kryst.-Gest., Wien* **1855**, 46). Vgl. a. P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1910**, III, 72). D.^{15} (in Benzol bestimmt) 2.893. Zehenter. — Wird bei 275° wasserfrei und gelbrot. Wertheim. Das H_2O entweicht schon bei 110°; bei 275° unter Hinterlassung von fast reinem UO_3 Zers. Zehenter. Gibt bei der trockenen Dest., unter Entw. von CO_2, Aceton, W. und Essigsäure, schwarzes pyrophores UO_2, welches sich an der Luft unter Glühen in schwarzes intermediäres Oxyd [U_2O_5?] umwandelt; beim Erhitzen an der Luft schwarzes nicht pyrophores Oxyd. Oechsner de Coninck (*Bull. Acad. Belg.* **1908**, 992; *C.-B.* **1909** I, 1969). L. in sd. W. unter Ausscheidung von Uranihydroxyd; die Lsg. gibt beim Abdampfen wieder β²). Wertheim. 100 T. W. lösen bei 15° 7.694 g. Zehenter. Lösungswärme (1 Mol. auf 1000 bis 2500 Mol. W. bei 18° bis 20° im Mittel für 426 g) —4.3 Kal. Aloy (*Compt. rend.* **122**, (1896) 1541; *J. B.* **1897**, 898). Dissoziationsfaktor α = 0.13, 0.25, 0.35, 0.51. Dittrich.

Äq. Leitfähigkeit der wss. Lsg. (v = Verd. in l auf 1 g-Äq. des Salzes, μ = Mittelwerte aus 2 Bestt. bei 25° nach Abzug der Leitfähigkeit des W. in Hg-Einheiten) nach Dittrich:

v	4	8	16	32	64	128	256	512	1024	2048	4096
μ	6.42	8.00	10.25	13.32	17.32	21.91	26.60	32.53	38.72	46.53	58.01

$\Delta = \mu_{1024} - \mu_{32} = 25.40$.

Alle Zahlen sind mit 10^3 multipliziert. Die Lsgg. wurden dargestellt durch Auflösen von Uranylhydrat in einer titrierten Menge Säure. Dittrich. Absorptionsspektrum der Lsg.: Jones u. Strong (*Physikal. Z.* **10**, 499; *C.-B.* **1909** II, 961; *Am. Chem. J.* **43**, 97; *C.-B.* **1910** I, 2058). — Die wss. Lsg. bleibt im Dunkeln längere Zeit unverändert. [Im übrigen vgl. U_3O_8 (S. 1070) und $UO_2(OH)_2$ (S. 1072).] Zehenter. Wird im Lichte reduziert; CO_2 beschleunigt die Wrkg. durch Vertreibung des hindernden Sauerstoffs. Euler (*Ber.* **37**, (1904) 3411). Bei gleicher Belichtung, Konz. des Uranylacetats und Durchmesser der Röhre (gut kalibriertes dünnwandiges Reagenzrohr) ist die Zeit, die bis zu merkbarer Trübung der Flüssigkeit verläuft, der Höhe der Flüssigkeitsschicht umgekehrt proportional. Erreicht das Verhältnis zwischen Durchmesser (Berührungsoberfläche mit der

Luft) und Schichthöhe einen bestimmten Wert, so bleibt die Reduktion aus. Die Rk.-Zeit ist bei gleicher Belichtung, Durchmesser und Schichthöhe der Konz. umgekehrt proportional. Heiß gesättigte Lsgg. trüben sich im Lichte fast augenblicklich. Die durch fraktionierte Reduktion von gesättigten Lsgg. im Lichte, nachträgliche Oxydation an der Luft und Auflösen der ausgewaschenen Ndd. in Essigsäure erhaltenen Präparate zeigen gegen Licht dasselbe Verhalten wie das ursprüngliche Uranylacetat. Zu der Annahme, daß im Uranylacetat ein Photokatalysator vorhanden ist, der die Zers. in ähnlicher Weise wie $AgNO_3$ die Zers. der Haloidsalze des Ag beschleunigt, liegt also keine Veranlassung vor. Bach (*Ber.* **39**, (1906) 1672). [Damit sind die früheren Ansichten von Bach (*Monit. scient.* [4] **7**, (1893) 669; *Compt. rend.* **116**, (1893) 1145, 1389; *Arch. phys. nat.* [4] **5**, (1898) 401; *Ber.* **37**, (1904) 1672) aufgegeben.] — Entwickelt im Sonnenlicht ein wenig H. π_H in einer Lsg., die 0.5 Mol. $(UO_2)(NO_3)_2$ und 0.5 Mol. $NaC_2H_3O_2$ enthält, im Dunkeln 0.785 Volt, im Sonnenlicht +0.25 bis +0.30 Volt. Der Potentialfall hat seinen Hauptgrund in der Umsetzung der U-Verb., nicht in der Entw. des H. Baur (*Z. physik. Chem.* **63**, 683; *C.-B.* **1908** II, 1447).

		Peligot		Wertheim
UO_3	288	67.61	67.30	67.24
$C_4H_6O_3$	102	23.94		23.95
$2H_2O$	36	8.45		8.32
$(UO_2)(C_2H_3O_2)_2,2H_2O$	426	100.00		99.51

		Zehenter	
	Berechnet	Gefunden	
U	56.27	55.91	56.13
H_2O	8.47	9.04	8.57

Gef. 11.28% Kohlenstoff. Peligot (*Compt. rend.* **12**, (1841) 735; *J. prakt. Chem.* **23**, (1841) 494; *Ann.* **41**, (1842) 149).

β[3]) *Mit 3 Mol. H_2O.* — Scheint schon von Klaproth und von Richter in topasgelben durchsichtigen luftbeständigen, in W. wl. quadratischen Säulen erhalten worden zu sein. — Aus verdünnterer Lsg. nach β[1]) unter +10°. — Quadratoktaeder. Wertheim. Ditetragonal bipyramidal. a : c = 1 : 1.4054. Beobachtete Formen: m{110}, o{111}, x{113}, d{101}, e{102}. (111) : (1$\bar{1}$1) = *78°21′; (111) : (110) = 26°42½′; (113) : (1$\bar{1}$3) = 45°58′; (113) : (110) = 56°29′; (102) : (012) = 48°2′, Sehr vollkommen spaltbar nach m, unvollkommen nach c. Schabus (a. a. O., 237). Rammelsberg (*Die neuest. Fortsch., Suppl. zum Handbuch, Leipzig* **1857**, 140). Vgl. a. P. Groth. Verliert bei 100° ⅓, bei 275° den Rest des H_2O und wird gelbrot. Viel weniger l. in W. als Uranylnitrat. Wertheim.

			Wertheim
UO_3	288	64.86	64.57
$C_4H_6O_3$	102	22.98	23.55
$3H_2O$	54	12.16	12.40
$(UO_2)(C_2H_3O_2)_2,3H_2O$	444	100.00	100.52

C. *Uranoxalate.* C[1]. *Allgemeines.* — Die Lichtpotentiale der Uranoxalate zeigen schwache negativierende an- und abklingende Einw. Durch Vermischen von Uranouranylsulfat-Lsg. mit $K_2C_2O_4$-Lsg. und Neutralisation mit KOH wurde eine Lsg. hergestellt mit 0.66 Mol. $C_2O_4^{II}$, 0.0278 Mol. U^{IV} und 0.0556 Mol. U^{VI}. Sie muß vor Luftzutritt (Oxydation) geschützt werden. Potential im Dunkeln −0.100 Volt, im Sonnenlicht −0.130 Volt. Im Dunkeln kehrt das Potential auf den früheren Wert zurück. Baur.

C[2]. *Uranoverbindungen.* a) *Uranooxalate.* α) *Basisch.* $2UO_2,U(C_2O_4)_2$. — Aus $2UO_2,UCl_4,13H_2O$ [S. 1116], $2UO_2,UCl_4,H_2O$ [S. 1116], $4UO_2,UCl_4$ [S. 1116] durch Ammoniumoxalat. — Schwarz. L. im Überschuß des $(NH_4)_2C_2O_4$. Orloff (*J. russ. phys. Ges.* **35**, 513; *C.-B.* **1903** II, 484).

β) *Normal.* $U(C_2O_4)_2,6H_2O$. — 1. 5%ige Lsg. von Oxalsäure, der 1% $(UO_2)(NO_3)_2$ zugesetzt ist, verändert sich im Dunkeln, auch bei 24-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade, nicht. Am Lichte entwickelt sich sofort Gas, im direkten Sonnenlicht so heftig, daß in der Sonne eines Julimorgens aus 100 ccm Fl. in 3 Minuten 22 ccm Gas (57.1% CO_2, 42.9% CO, aber nicht für alle Phasen der Zers. von gleicher Zus.) aufgefangen wurden. Nach längerer Zeit wird die gelbe Fl. grün und scheidet β) aus. Nach und nach hört die Gas-Entw. auf, die Fl. ist

dann farblos, reagiert sauer und enthält keine Oxalsäure mehr. Seekamp (*Ann.* **122**, (1862) 115). — 2. Man fällt UCl_4 [in angesäuerter Lsg. bei Abwesenheit von Salzen des K und NH_4. Orloff (*J. russ. phys. Ges.* **34**, 375; *J. B.* **1902**, 636; *C.-B.* **1902** II, 99)] mit Oxalsäure und wäscht durch sd. [k. [?], Rammelsberg (*Pogg.* **59**, (1843) 20)] W. Uranyloxalat fort, das beigemengt sein kann, wenn sich UCl_4 an der Luft teilweise oxydiert hatte. Peligot (*Ann. Chim. Phys.* [3] **5**, (1842) 26 u. 32; *Ann.* **43**, (1842) 275). Wird salzsaure Uranosalz-Lsg. warm mit gesättigter Oxalsäure-Lsg. versetzt, so fällt sofort ein dichter grauer Nd. aus, der sich nach kurzer Zeit feinpulverig zu Boden setzt, bald aber in einen dunkelgrünen deutlich kristallinischen Körper übergeht. Die Fl. ist farblos oder höchstens schwach gelb von wenig durch Oxydation entstandenem Uranylsalz. Kohlschütter u. Rossi (*Ber.* **34**, 1472; *C.-B.* **1901** II, 190); Rossi (*Beitr. zur Kenntn. des vierwert. U, Dissert., München* **1902**, 24). — 3. Durch Zusatz einer Lsg. von Oxalsäure zu einer Lsg. von $UO_2.2H_2O$ in H_2SO_4. — 4. Durch Einw. von $UO_2.2H_2O$ auf eine Lsg. von Oxalsäure. Aloy (*Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 613. — 5. Durch doppelte Umsetzung mit $U(SO_4)_2.4H_2O$ oder Reduktion von Uranyloxalaten durch $NaHSO_3$ wie beim $U(SO_4)_2.4H_2O$ [S. 1093]. Aloy u. Auber (*Bull. soc. chim.* [4] **1**, 569; *C.-B.* **1907** II, 883). — Grünweiß, Peligot; graugrünes Pulver, Rammelsberg; am Tageslicht fast farblos (schwach grünlich), bei Abendbeleuchtung hellgrün, Orloff; grün, kristallinisch, u. Mk. gut erkennbare Würfel, Kohlschütter u. Rossi; seladongrüne quadratische, wahrscheinlich rhombische Täfelchen; die der Spaltung parallelen Schwingungen grün, die dazu senkrechten hellen gelbgrün. Slavík bei Rossi. Nach (1) quadratische Säulen. Seekamp. Nach (4) kleine nicht meßbare, nach (3) viel größere Kristalle. Rektanguläre lang gestreckte weiße, etwas grünliche Prismen. Aloy. — Läßt sich an der Luft ohne Zers. trocknen und aufbewahren. Peligot. Vollkommen beständig, zeigt in keiner Weise die leichte Oxydierbarkeit der Uranosalze. Kohlschütter u. Rossi. In der Luftleere gehen 4 Mol. H_2O fort. Peligot. Die (wohl durch Trocknen über konz. H_2SO_4 schon eines Teils ihres H_2O beraubte [vgl. Analyse]. Gmelin (*Handb. Chem., 4. Aufl., Heidelberg* **1848**, IV, 845)) Verb. verliert bei 100° 12.83% bei 220° 13.14% und bei der stärksten Erhitzung, die ohne Zers. angewendet werden konnte, 17.30% H_2O. Rammelsberg; bei 140° die Hälfte des H_2O. Orloff. Das H_2O wird bei 200° im Luftbad vollständig ausgetrieben; es hinterbleibt ein blaßvioletter Körper; ebenfalls beim Behandeln mit absol. A. Kohlschütter u. Rossi. Zerfällt bei der trocknen Dest. in Uranouranioxyd, W., Oxalsäure, CO und CO_2. Rammelsberg. Beim Erhitzen in H entsteht pyrophorisches UO_2. — Unl. (fast unl., Seekamp) in Wasser, Aloy, und verd. Säuren; nur l. in HNO_3 beim Erwärmen unter Oxydation zu Uranylsalz. Kohlschütter u. Rossi. Schwierig l. in HCl. Rammelsberg. L. in konz. HCl beim Erwärmen zu einer dunkelgrünen Fl., aus der sich beim Erkalten wieder ein grauer kristallinischer Körper abscheidet. Auch beim Verdünnen mit W. wird alles wieder abgeschieden. Kohlschütter u. Rossi. Es wurden noch nicht genauer untersuchte Verbb. mit HCl und Phosphorsäure beobachtet. Kohlschütter. — NH_3 und Alkalihydroxyde zers. leicht und vollständig. Rammelsberg. Letztere scheiden $U(OH)_4$ ab. Kohlschütter u. Rossi; Aloy. K_2CO_3-Lsg. löst in der Kälte schnell zu einer dunkelgrünen Fl., die sich nach einigen Minuten unter Abscheidung von $U(OH)_4$ trübt. Bei größerer Konz. des K_2CO_3 bleibt die Fl. längere Zeit klar, oxydiert sich aber sehr schnell unter B. von Kaliumuranylkarbonat. Das Vorhandensein von Karbonat bewirkt die Oxydierbarkeit der Oxalat-

Lsg. KOHLSCHÜTTER (*Ber.* **34**, (1901) 3619). Beim Kochen mit Na_2CO_3-Lsg. Zers. Die abfiltrierte Fl. gibt mit $CaCl_2$ einen Nd. von CaC_2O_4, der Rückstand nach dem Lösen in HCl und Fällen mit NH_3 braunes Uranohydroxyd. SEEKAMP. Na_2CO_3 löst kaum für einen Augenblick, dann tritt sofort Zers. ein. Entsprechend wirken die Bikarbonate. Alkalisulfat wirkt in der Kälte nicht ein, beim Kochen unter B. eines apfelgrünen Pulvers, das neben Oxalsäure nicht H_2SO_4, aber Alkali enthält. Mit Na_2SO_3-Lsg. anfangs smaragdgrüne, beim Stehen oder Erwärmen dunkelmoosgrün werdende klare Lsg. Die Änderung in der Farbe zeigt die beginnende Zers. an; alsbald dunkelgrauer flockiger nicht auswaschbarer Nd., nach dem Trocknen hellgraues Pulver, das Oxalsäure und H_2SO_3 enthält. Durch größeren Überschuß von Sulfit kann die Zers. hintangehalten werden. Beim Eindunsten in der Luftleere chartreusegrünes Glas. Eine Verb. ließ sich nicht isolieren. Natriumarsenit-Lsg. gibt in der Kälte bei geringerem U-Gehalt olivgrüne, bei zunehmender Konz. hellbraune Lsgg., mit schwacher, aber deutlicher blauer Fluoreszenz. Beim Eindunsten grauweiße gelatinöse M., die bis auf eine geringe Trübung l. in W. ist; keine charakterisierte Verb. KOHLSCHÜTTER.

	Berechnet von KOHLSCHÜTTER u. ROSSI	PELIGOT	RAMMELSBERG	KOHLSCHÜTTER u. ROSSI	ALOY	
UO_2	51.82	50.6	54.31	51.51		
C_2O_3	27.53	27.6	27.56	27.81		
H_2O	20.65	20.7	17.30	20.76	20.8	20.2
$UO_2,2C_2O_3,6H_2O$	100.00	98.9	99.17	100.08		

	Berechnet von SEEKAMP		SEEKAMP		KOHLSCHÜTTER	
U	45.55		45.02	44.97	45.62	45.58	46.00
C	9.20	9.23				9.06	9.20
O	24.55						
H_2O	20.70	21.58					
$U(C_2O_4)_2,6H_2O$	100.00						

[Bezüglich der Analyse von RAMMELSBERG siehe oben. — 27.6% C_2O_3 bei PELIGOT aus den von ihm gef. 9.2% C ber. — ALOY ber. 20.5% H_2O; KOHLSCHÜTTER 45.80% U, 9.16 C.]

γ) *Sauer.* γ[1]) $2U(C_2O_4)_2,C_2O_4,8H_2O$. — Durch Zusatz von viel überschüssiger Oxalsäure zu UCl_4-Lsg. Der Nd. setzt sich auf dem Wasserbad gut ab und läßt sich, obwohl feinpulvrig, filtrieren. Er wird mit Oxalsäure, A. und Ae. gewaschen. Entsteht nicht durch Einw. von Oxalsäure auf β). — — Fast weißes Pulver. Durch Einw. von W. und verd. Säuren entsteht α). KOHLSCHÜTTER; ROSSI.

	Berechnet von KOHLSCHÜTTER	ROSSI	KOHLSCHÜTTER	ROSSI Gefunden	
U	45.03	44.98	45.00	44.81	44.99
C	11.35	11.27	11.12	11.13	11.34

γ[2]) $U(C_2O_4)_2,H_2C_2O_4,H_2O$. — 1. Man kocht α) mit Oxalsäure-Lsg. Es geht, ohne sich zu lösen, in γ[2]) über. — 2. Man setzt frisch gefälltes $U(OH)_4$ zu Oxalsäure-Lsg. Wenig erzeugt eine grüne Lsg., mehr schlägt γ[2]) nieder. — Gef. 52.10% UO_2, 41.12 C_2O_3. RAMMELSBERG.

b) *Uranooxalsäure.* $U(OOC.COOH)_4$.(?) — Bisher in freiem Zustande noch nicht erhalten. Ihre Existenz ist überhaupt fraglich. Man erhält jedoch eine Verb., die ihrem Oxalsäuregehalt nach zwischen dem normalen Alkalisalz und dem grünen Uranooxalat steht, wenn man die Lsg. des ersteren mit verd. HCl fällt. [Vgl. D[1], b).] KOHLSCHÜTTER u. ROSSI.

C[3]. *Uranyloxalate.* a) *Basisch.* α) $2UO_3,C_2O_3,7H_2O$. — Wird als Rückstand erhalten, wenn man die erste Kristallisation, die bei der Darst. des Lithiumuranyloxalats nach der bei $K_2(UO_2)_2(C_2O_4)_3,3^1/_2H_2O$ beschriebenen

Methode entsteht, in sd. W. löst. — Gelb. U. Mk. einheitlich, ausgeprägt kristallinische Struktur. Absol. unl. in W. — Gef. 74.24% UO_3, 9.21 C_2O_3 (ber. 74.38, 9.31). Lienau (*Beiträge zur Kenntnis der Uranylsalze, Dissert., Berlin (Leipzig)* **1898**, 53).

β) $3UO_3,2C_2O_3,5H_2O$ (?). — Man löst unreines b) in wss. $(NH_4)_2CO_3$, filtriert und kocht anhaltend. Einmal wurde a, β), einmal b) erhalten. — Gef. in dem gut getrockneten Salze, das aber vielleicht NH_3 enthielt, 79.63% UO_3, 12.45 C_2O_3, 7.92 H_2O (ber. 78.69, 13.11, 8.20). Berzelius (*Pogg.* **1**, (1824) 362 u. 368).

b) *Normal.* $(UO_2)C_2O_4,3H_2O$. — 1. Man fällt $(UO_2)(NO_3)_2$ durch Oxalsäure in konz. Lsgg., Berzelius; α) in der Kälte oder β) in der Wärme, Peligot, und trocknet an der Luft. Zum Reinigen kann man in wss. $(NH_4)_2CO_3$ lösen [vgl. a, β]. Berzelius. Die Reinigung durch Lösen in sd. W. und Kristallisieren ist wegen der geringen Löslichkeit umständlich. Fällt man h. konz. Lsgg., so entsteht zunächst ein viskoses Magma, das sich allmählich in ein gelbes Kristallpulver verwandelt. Dieses wird mit sd. W. gewaschen, bis das Filtrat Lackmus (infolge des sich lösenden Teils von b)) nur noch schwach rötet. Ebelmen (*Ann.* **43**, (1842) 296). — 2. Man fällt ein Uranylsalz durch $K_2C_2O_4$. J. B. Richter (*Neuere Gegenstt. Chym.* **1**, (1791) 16). — 3. Uranylhydroxyd löst sich in überschüssiger wss. Oxalsäure schon in der Kälte. Die kaum Lackmus rötende Lsg. gibt beim Abdampfen undeutlich kristallinische Rinden, die beim Glühen unter Luftabschluß U [richtig UO_2] als glanzloses Pulver liefern. Trommsdorff (*N. Tr.* **9**, 1, 286). — Nach (1, α) schwefelgelbes Pulver, Peligot, D. 2.98, Ebelmen; nach (1, β) Kristallkörner, Peligot; nach (2) gelbweißes Pulver. Richter. Verliert bei 100° bis 120° beinahe 9% [entsprechend 2 Mol., vgl. die Analysen] H_2O, die es nach dem Erkalten an der Luft wieder aufnimmt; wird bei 300° braun und verwandelt sich fast augenblicklich unter Abgabe von H_2O und CO_2 in kupferrotes UO_2 [von Berzelius für U gehalten], das beim Glühen in grünes U_3O_8 übergeht. L. in 125 T. W. von 14° und in 30 T. kochendem. Ebelmen. Äqu. Leitfähigkeit der Lsgg. [vgl. bei Uranylacetat (S. 1134)] nach Dittrich (*Z. physik. Chem.* **29**, (1899) 499):

υ	64	128	256	512	1024	2048
μ	7.50	8.38	9.47	10.83	12.90	15.40

Die Lsg. setzt an der Sonne unter Entw. von CO und CO_2 (in wechselndem Verhältnis) und unter Trübung violettbraunes flockiges Uranouranihydroxyd ab, bis die Oxalsäure völlig zers. und die Fl. entfärbt ist; der Nd. wird allmählich gelb, an der Luft völlig, durch Übergang in Uranihydroxyd. Etwas leichter als in W. l. in stärkeren Säuren, ll. in w. wss. $(NH_4)_2C_2O_4$ oder $K_2C_2O_4$ unter B. von Doppelsalzen [s. diese], die beim Erkalten kristallisieren. Ebelmen.

			Berzelius	Peligot
UO_3	288	69.57	69.00	69.78
C_2O_3	72	17.39	17.99	17.70
$3H_2O$	54	13.04	13.01	13.70
$(UO_2)C_2O_4,3H_2O$	414	100.00	100.00	101.18

[C_2O_3 bei Peligot aus gef. 5.90% C ber.]

Bei 100°			Ebelmen
UO_3	288	76.19	76.29
C_2O_3	72	19.05	18.73
H_2O	18	4.76	4.98
$(UO_2)C_2O_4,H_2O$	378	100.00	100.00

D. *Urantartrate.* a) *Uranotartrat. Basisch.* $UO_2,2U(H_4C_4O_6)_2.11H_2O$. — Man fällt UCl_4 mit Weinsäure, wäscht (leicht auszuführen) und trocknet an der Luft. — Graugrüner Nd. Verliert bei 100° 11.76% H_2O [ber. für 9 Mol. 11.75]. Ll. in HCl; die Lsg. wird durch NH_3 gefällt, bei Ggw. von überschüssiger Weinsäure nicht, sondern braungelb gefärbt. Wl. in Weinsäure-Lsg.; die Lsg. kristallisiert nicht und wird durch Alkalien nicht gefällt. Rammelsberg (*Pogg.* **59**, (1843) 31).

	Bei 100° getrocknet		Rammelsberg
$3UO_2$	816	59.13	59.57
16H	16	1.16	1.08
16C	192	13.91	13.12
20O	320	23.19	21.81
$2H_2O$	36	2.61	3.76
$U_3O_2(H_4C_4O_6)_4,2H_2O$	1380	100.00	99.34

b) *Uranyltartrat.* $UO_3,H_6C_4O_6$. *Oder Uranweinsäure.* $(UO_2OH)H_5C_4O_6$. α) *Wasserfrei.* — 1. Man dampft die Lsg. von UO_3 in wss. Weinsäure in der Wärme ab. – 2. Aus β) [s. dort]. — Gelbe Kristalle. Verliert bei 200° nichts. Peligot (*Ann. Chim. Phys.* [3] **12**, (1844) 463; *J. prakt. Chem.* **35**, (1845) 153; *Ann.* **56**, (1845) 231). — Mol.-Gew. gef. 408.1 (ber. 419.4). Dittrich.

β) *Mit 3 Mol. H_2O.* — Man läßt die Lsg. von UO_3 in wss. Weinsäure freiwillig verdunsten. Peligot; Itzig (*Ber.* **34**, (1901) 3822). — Gelbe Kristalle. Verliert in der Luftleere oder bei 150° im Luftstrom 10.3% (3 Mol.) H_2O. Peligot. Wl. in Wasser. Itzig. Dissoziationsfaktor $\alpha = 0.03$. Dittrich. Äqu. Leitfähigkeit [vgl. bei Uranylacetat (S. 1134)] nach Dittrich:

v	8	16	32	64	128	256	512	1024
μ	22.63	30.10	38.66	48.64	60.57	74.08	87.69	101.2

$\Delta = \mu_{1024} - \mu_{32} = 62.54$. μ_{1024} nimmt nach 5 Min. auf 100.5, nach 10 Min. auf 99.2 ab. — Salzartige Konstitution und das Radikal UO_2 können schon nach den Beobachtungen von Dittrich nicht angenommen werden. Ferner besitzt die Verb. eine Molekulardrehung, die etwa siebenmal so groß ist wie die neutraler Tartrate [vgl. Landolt (*Das optische Drehungsvermögen*, 102)], d. h. zwischen 58 und 63. Optische Aktivität:

c	c_1	α_D	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_{D_1}$	M_D	t
0.597 g	1.742 g	+ 3°13′	+ 269.3	+ 92.3	+ 403.9	14°
0.2985 g	0.871 g	+ 1°38′	+ 272.8	+ 93.8	+ 410.2	14°

(c bedeutet die Konz. in 100 ccm bezogen auf Weinsäure, c_1 die Konz. der wasserfreien Verb., α_D den abgelesenen Winkel, $[\alpha]_D$ und $[\alpha]_{D_1}$ die spez. Drehung nach den beobachteten Drehungen für die angegebenen Konzz., M_D die Mol.-Rotation der Verb., t die Temp. bei den Messungen. Es wurde ein 200 cm-Rohr verwandt). Es liegt demnach eine kondensierte Uranweinsäure vor von etwa folgender Konstitutionsformel: HOOC.CH(OH).CH(OH).CO.O.UO_2OH. Das Karboxyl-H-At. ist durch Alkali ohne Fällung ersetzbar. Aus K-Salzen wird kein Weinstein gefällt, $BaCl_2$ und $CaCl_2$ geben keine Ndd., NH_3 fällt verd. Lsgg. überhaupt nicht, konz. unvollständig. KOH bringt erst nach Zusatz von mehr als 2 g-Mol. Ndd. hervor. [Vgl. a. das K-Salz]. Itzig.

α)			Peligot	β)			Peligot	Itzig
UO_3	288	65.76	65.30	UO_3	288	58.54	58.60	57.77
6H	6	1.37	1.45	12H	12	2.44	2.38	H_2O 14.20
4C	48	10.95	10.85	4C	48	9.76	9.86	
6O	96	21.92		9O	144	29.26		
$UO_3,H_6C_4O_6$	438	100.00		$UO_3,H_6C_4O_6,3H_2O$	492	100.00		

γ) *Von nicht angegebener Zusammensetzung.* — Das Gemisch der Lsgg. von UO_2Cl_2 und $K_2H_4C_4O_6$ setzt sehr kleine blaßgelbe wl. Kristalle ab. H. Rose; Richter (*Neuere Gegenstt. Chym.* **6**, (1796) 39).

III. Uran, Kohlenstoff und Stickstoff. A. *Urancyanide* (?). a) *Verschiedenes.* — Frisch gefälltes Uranohydroxyd ist unl. in wss. HCN. — KCN-Lsg. gibt mit UCl_4 unter Freiwerden von HCN einen schwarzen Nd. von UO_2, der frei von HCN ist. Rammelsberg (*Pogg.* **59**, (1843) 2).

b) *Uranylcyanid* (?). — KCN fällt Uranylsalze gelbweiß. Proust (*Ann. Chim.* **60**, (1786) 185; *Gehl.* [2] **3**, (1807) 549). Der Nd. ist schön gelb, l. in HNO_3. Swl. in überschüssigem KCN zu einer blaßgelben Fl., die durch HCN dunkelgelb wird, aber den Geruch nach HCN behält. F. u. E. Rodgers (*Phil. Mag. J.* **4**, (1834) 91). [S. a. S. 1075, unten.] Die Lsg. des Nd. in KCN wird durch Erwärmen befördert; die gelbe Fl. wird durch Säure nicht gefällt. Haidlen u. Fresenius (*Ann.* **43**, (1842) 132). [Vgl. a. Wittstein (*Repert.* **63**, (1833) 314)].

B. *Ammoniumurankarbonate.* B^1. *Ammoniumuranokarbonat.* — $(NH_4)_2CO_3$ gibt mit Uranosalzen einen dunkelgrünen Nd., l. in überschüssigem $(NH_4)_2CO_3$ mit dunkelgrüner Farbe. Die Lsg. setzt beim Abdampfen in gelinder Wärme [an der Luft] unter Entw. von CO_2 zuerst Uranohydroxyd, dann $(NH_4)_2U_2O_7$ ab. Rammelsberg. — Auch der hellgrüne Nd., den $(NH_4)_2CO_3$ mit Uranouranisulfat erzeugt, löst sich in einem Überschusse des ersteren mit hellgrüner Farbe. Die Lsg. läßt beim Erhitzen U_3O_8 frei von CO_2 fallen. Arfvedson.

B^2. *Ammoniumuranylkarbonate.* a) *Basisch* (?). — Mit nicht überschüssigem $(NH_4)_2CO_3$ liefert wss. $(UO_2)(NO_3)_2$ einen gelben Nd., der sich beim Auswaschen heller färbt und zuletzt ein wenig mit gelber Farbe löst. Diese Lsg. trübt sich beim Kochen zur gelben Milch. Säuren lösen den gewaschenen Nd. unter Aufbrausen. Liefert beim Erhitzen für sich W., CO_2 und N durch Zers. von NH_3. Berzelius (*Pogg.* **1**, (1824) 361).

b) *Normal.* α) *Allgemeines.* — In der Literatur widersprechende Angaben. — Das Absorptionsspektrum einer Uranylnitrat-Lsg. erfährt durch Ammoniumkarbonat große Veränderungen; dies deutet auf die B. verschiedener wenig dissoziierter Salze hin, die isoliert werden konnten. Giolitti u. Vecchiavelli (*Gazz. chim. ital.* **35** II, 170; *C.-B.* **1905** II, 1227).

β) $(NH_4)_{18}(UO_2)_8(CO_3)_{17},xH_2O$ (?). — Die Mutterlaugen von γ) setzen auf Zusatz von A. ein hellgelbes feines, in W. l. Pulver ab, das 7.8% NH_3 und 47.27% U enthält, d. h. $NH_3 : U = 9 : 4$ aufweist. Giolitti u. Vecchiavelli.

γ) $(NH_4)_6(UO_2)_2(CO_3)_5,4H_2O$. — Man fügt in w. konz. Lsgg. zu Uranylnitrat (2 Mol.) bei 50° bis 55° $(NH_4)_2CO_3$ (5 Mol.) und läßt abkühlen. — Hellgelbe Kristallkruste. L. in W. Wahrscheinlich identisch mit c). Giolitti u. Vecchiavelli.

	Berechnet	Giolitti u. Vecchiavelli Gefunden	
NH_3	10.03	10.19	10.25
U	46.71	46.41	46.29
CO_2	21.54	21.80	21.51

δ) $(NH_4)_4(UO_2)(CO_3)_3,2H_2O$. — 1. Man löst $(NH_4)_2U_2O_7$ in erwärmtem wss. käuflichem $(NH_4)_2CO_3$ und läßt das zitronengelbe Filtrat erkalten, Berzelius, oder freiwillig verdunsten. Lecanu, Peligot. — 2. Man digeriert überschüssiges $(NH_4)_2U_2O_7$ bei 60° bis 70° mit wss. $(NH_4)_2CO_3$, filtriert warm und läßt kristallisieren. Mit der Mutterlauge läßt sich wiederum das ungelöst gebliebene $(NH_4)_2U_2O_7$ behandeln. Ebelmen (*Ann. Chim. Phys.* [3] **5**, (1842) 209). Man schüttelt $(NH_4)_2U_2O_7$ einige Minuten in einer verschlossenen Flasche bei 35° mit konz. Lsg. von $(NH_4)_2CO_3$, filtriert, ohne durch das Waschwasser das Filtrat zu verdünnen, und läßt erkalten. Delffs (*Pogg.* **55**, (1842) 229). — 3. Man zers. $(UO_2)(NO_3)_2$ mit einem Gemenge von wss. $(NH_4)_2CO_3$ und reinem NH_3 bis zum Wiederlösen des anfangs entstandenen Nd. Burcker (*J. Pharm. Chim.* [4] **27**, 347; *C.-B.* **1878**, 453). Aus einer Lsg. mit überschüssigem NH_3, die 1 Mol. UO_2 auf 6 Mol. NH_3 enthält; am besten, wenn man zu einer Lsg. von Uranylnitrat bei etwa 50° etwa doppelt so viel $(NH_4)_2CO_3$ in konz. wss. Lsg. fügt, wie nötig ist, um eine klare alkal. Lsg. zu erhalten, und 1/4 Vol. konz. NH_3 hinzugibt. Giolitti u. Vecchiavelli.

Zitronengelbe durchsichtige luftbeständige Prismen. Berzelius, Lecanu, Peligot, Giolitti u. Vecchiavelli. Monoklin prismatisch. $a:b:c = 0.9635:1:0.8670$; $\beta = 99°17'$. Beobachtete Formen: a{100}, b{010}, m{110}, vorherrschend, p{10$\bar{1}$}, i{121}, q{011}, r{101}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *87°7'; (101) : ($\bar{1}$01) = *83°53'; (10$\bar{1}$) : (110) = *64°16'; (011) : (0$\bar{1}$1) = 81°6'; (011) : (110) = 57°34'; (121) : ($\bar{1}$21) = 99°29'; (121) : (110) = 29°42'; (101) : (110) = 57°57'. Ziemlich vollkommen spaltbar nach c{001}. Keferstein (*Pogg.* **59**, (1856) 275). D. 2.773. Husemann. — Hält sich in verschlossenen Gefäßen und in Luft, die etwas Dampf von $(NH_4)_2CO_3$ enthält, doch zeigen die Flaschen beim Öffnen jedesmal den Geruch nach $(NH_4)_2CO_3$. In freier Luft sehr langsam zers. unter schwacher Orangefärbung. Erleidet bei 100° in einigen Stunden beträchtlichen Gewichtsverlust; entwickelt bei 200° bis 250° schnell H_2O und $(NH_4)_2CO_3$ und färbt sich orange; der letzte Anteil des $(NH_4)_2CO_3$ entweicht schwierig; bei längerem Erhitzen bis auf 300° bleibt reines ziegelrotes UO_3 zurück. Bei schnellem Erhitzen im verschlossenen Gefäße hinterbleibt UO_2, welches, auch nach dem Erkalten, an der Luft zu grünem U_3O_8 verbrennt. Ebelmen. Gibt beim Erhitzen zuerst $(UO_2)CO_3$, dann U_3O_8. Peligot. Verliert sehr langsam an der Luft, schneller bei 100° NH_3. Dabei blieb aber das Verhältnis zwischen NH_3 und CO_2 im Rückstande bei ein- bis 20-stündig. Kochen [mit W.?] stets 4 : 3. Das Mol. scheint sich also nach dem Schema: $UO_2O \rightarrow CO_2.2(NH_4)_2CO_3$ gespalten zu haben. Bei 130° 42% Gewichtsverlust. Rückstand fast ausschließlich UO_3, neben etwa 1% NH_3 und 2% CO_2. Giolitti u. Vecchiavelli. — Unl. in Wasser, Berzelius; l. bei 15° in 15 bis 20 T. W., Ebelmen; bei 18.6° lösen sich 6.04 T. in 100 T. Wasser. Giolitti u. Vecchiavelli. L. in W. bei Ggw. von $(NH_4)_2CO_3$, Berzelius; reichlicher als in reinem. Ebelmen. Die Lsg., die wohl komplexe Ionen enthält [vgl. a. Fällung durch NH_3], dissoziiert allmählich, schließlich fast vollständig. Giolitti u. Vecchiavelli. Sie gibt beim Kochen $(NH_4)_2CO_3$ ab, trübt sich und setzt einen hellgelben Nd. ab; doch bleibt etwas Uran gelöst. Arfvedson. Der Nd. ist Uranohydroxyd [S. 1062], welches noch etwa 2% NH_3, aber kein CO_2 enthält. Ebelmen; Drenckmann (*Z. ges. Naturw.* **17**, (1861) 134). Er verliert bei sehr langem Stehen bei begrenztem Luftzutritt NH_3 völlig, aber nur sehr wenig H_2O. Drenckmann. Arfvedson nahm auch CO_2 in dem Nd. an. Peligot betrachtete ihn als $(NH_4)_2U_2O_7$. Die Zers. der Lsg. mit Zunahme der Temp. ist analog der Zers. des trockenen Salzes durch die Wärme. Die bei 94° gesättigte wss. Lsg. setzt beim Abkühlen leichte gelbe Nadeln ab, die U, CO_2 und NH_3 enthalten. Die Lsg. trübt sich mit NH_3 erst nach einigen Minuten unter B. von Ammoniumuranat. Giolitti u. Vecchiavelli.

			Ebelmen Mittel	Delffs			Giolitti u. Vecchiavelli Gefunden	
$4NH_3$	68	12.98	12.63	11.33	Berechnet			
UO_3	288	54.96	54.89	55.47	NH_3	13.04	12.85	12.91
$3CO_2$	132	25.19	25.43	23.98	U	45.52	45.31	45.49
$2H_2O$	36	6.87	7.76	9.22	CO_2	25.25	25.82	25.34
$(NH_4)_4(UO_2)(CO_3)_3.2H_2O$	524	100.00	100.71	100.00				

Plate erhielt Analysenergebnisse, die mehr auf c) [oder auf γ)] deuten.

c) *Sauer* (?). — Nach b, δ). [Einzelheiten nicht angegeben.] — Gef. im Mittel 10.59% NH_3, 56.33 UO_3, 25.88 CO_2 (ber. 10.06, 58.6, 26.03). Plate bei Kraut (ds. Handb., 6. Aufl. II. 2. 411). — Vgl. a. b, γ) und b, δ).

C. *Ammoniumuranylacetat.* $(NH_4)(UO_2)(C_2H_3O_2)_3$. α) *Wasserfrei.* — Aus der gemischten Lsg. von 1 : 1 Mol. der Einzelsalze. Tetragonal. $a:c = 1:1.4124$. Kombination von m{110} mit o{111}, k{113}, e{102}. (111) : (110) = *26°35'; (111) : (1$\bar{1}$1) = 78°26'; (113) : (110) = 56°20'; (113) : (1$\bar{1}$3) = 46°10'; (102) : (012) = 48°8'; (102) : (10$\bar{2}$) = 109°32'. Spaltbar nach a. Rammelsberg (*Ber. Berl. Akad.* **1884**,

857; *Wied. Ann.* **24**, (1885) 293). Damit identisch die Kristalle von β). Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1910**, III, 79). — Lösungswärme (für 1 Mol. auf 1000 bis 2500 Mol. H_2O bei 18° bis 20° für 575 g im Mittel) — 3.8 Kal. Aloy (*Compt. rend.* **122**, (1896) 1541; *J. B.* **1897**, 898).

				Rammelsberg			
NH_4	18	3.85	3.77			3.83	
U	240	51.39		51.31	51.04	50.95	51.36
2O	32	6.85					
$3C_2H_3O_2$	177	37.91					
$(NH_4)(UO_2)(C_2H_3O_2)_3$	467	100.00					

β) *Mit 3 Mol. H_2O.* — Die Angaben Wertheims über diese Verb. sind fehlerhaft. Rammelsberg. — 1. Man fügt in h. Lsgg. zu $(UO_2)(C_2H_3O_2)_2$ so lange $(NH_4)_2CO_3$, bis sich eine Verb. abzuscheiden beginnt, löst diese in Essigsäure, dampft ab und läßt erkalten. Ein Überschuß an Essigsäure oder $(NH_4)C_2H_3O_2$ ist eher dienlich als schädlich. — 2. Man fällt sd. Lsg. von $(UO_2)(C_2H_3O_2)_2$ durch $(NH_4)_2CO_3$ vollständig, löst das $U(OH)_4$ in h. Essigsäure und läßt erkalten. — Gelbe seidenglänzende dünne Nadeln. Wertheim (*J. prakt. Chem.* **29**, (1843) 209). Kristalle wie α). Rammelsberg. Nur m{110} und o{111} beobachtet. Grailich (*Kryst.-opt. Unterss., Wien* **1858**, 157); Schrauf (*Ber. Wien. Akad.* **41**, (1860) 779). (111) : (110) = 25°40′; Grailich, 26°6′. Schrauf. Spaltbar nach a{100}. Gelb, ohne deutlichen Pleochroismus, aber mit Absorption $\omega > \varepsilon$, grüne Fluoreszenz. Grailich. Brechungsindices ω (und ε) für B : 1.4754 (1.4877), D : 1.4808 (1.4933), E : 1.4862 (1.4987). Schrauf. Vgl. a. P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1910**, III, 78). Rötet Lackmus schwach. Wird bei 100° wasserfrei. Ll. in W.; die Lsg. zers. sich nicht beim Kochen. — Gef. 55.14% UO_3, 29.62 $C_4H_6O_3$, 10.38 H_2O (ber. 55.28, 29.37, 10.36). Wertheim.

D. *Ammoniumuranoxalate.* D[1]. *Ammoniumuranooxalate.* a) *Von nicht näher angegebener Zusammensetzung.* — Durch Fällen einer angesäuerten Lsg. von UCl_4 mit Oxalsäure bei Ggw. von NH_4-Salzen. Orloff (*J. russ. phys. Ges.* **34**, 375; *J. B.* **1902**, 636; *C.-B.* **1902** II, 99).

b) $(NH_4)U_2H(C_2O_4)_5,8H_2O$. — Durch Fällen der Lsg. von $(NH_4)_4U(C_2O_4)_4$ mit HCl. — Kristallinisches Pulver, u. Mk. einheitliche feine Prismen. Schnell getrocknet grauweiß. Wochenlang an Luft und Licht unverändert haltbar. Verrät durch sein Aussehen nicht den U-Gehalt. Beim Digerieren mit W., schneller beim Erwärmen mit verd. HCl, entstehen die grünen Würfel von Uranooxalat. Konstitutionsformel: $\begin{matrix} NH_4.OOC.COO.U\,(COO)_2 \\ HOOC.COO.U\,(COO)_2 \end{matrix} > (COO)_2$. Kohlschütter u. Rossi (*Ber.* **34**, 1472; *C.-B.* **1901** II, 190); Rossi (*Beitr. z. Kenntnis des vierwert. U, Dissert., München* **1902**, 50).

	Berechnet	Kohlschütter u. Rossi Gefunden		
NH_3	1.62	1.53	1.87	
UO_2	50.14	50.53	50.01	49.74
C_2O_3	33.30	33.86	33.48	34.01

c) $2(NH_4)UO(C_2O_4)_2,7H_2O$[?]. — Darst. und Aussehen wie beim K-Salz. Rossi.

d) $(NH_4)_2U_2(C_2O_4)_5.8H_2O$. — Aus $(NH_4)_4U(C_2O_4)_4.7H_2O$ durch Zusatz von verd. HCl. — Graugrüne feine prismatische Nadeln. Rossi.

c)	Berechnet	Rossi Gefunden	d)	Berechnet	Rossi Gefunden
NH_4	3.57	3.33	NH_4	3.28	3.35
U	47.47	47.01	U	43.59	44.26
C	9.51	9.34	C	10.92	11.01

e) $(NH_4)_4U(C_2O_4)_4$. α) *Wasserfrei.* — Man dampft die dunkelgrüne, an den Rändern rötliche Lsg. des frisch gefällten Uranohydroxyds in der h. Lsg. von $(NH_4)HC_2O_4$ ab, reinigt durch Umkristallisieren möglichst von $(NH_4)HC_2O_4$ und trocknet über konz. H_2SO_4. — Grüne Kristalle. —Gef. 11.02% NH_3, 37.65 UO_2, 39.44 C_2O_3 (ber. 10.24, 40.96, 43.38). Rammelsberg.

β) *Mit 6 Mol. H_2O.* — Wie γ) beim schnellen Eindunsten der Lsg. über H_2SO_4 oder P_2O_5. — Rehbraun. Am Tageslicht braun bis olivengrün, bei Gaslicht dunkelgrün. Langgestreckte Prismen. Rossi. Monoklin prismatisch. a : b : c = 0.7307 : 1 : 0.7437; β = 119°58′. Dünne prismatische Kristalle der Kombination b{010}, m{110}, q{011}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *64°40′; (011) : (0$\bar{1}$1) = *65°35′; (011) : (110) = *49°52½′; (011) : (1$\bar{1}$0) = 93°44′. Positive Doppelbrechung; Ebene der optischen Achsen senkrecht zu {010}, 57° im spitzen Winkel β zur c-Achse geneigt. Pleochroismus: smaragdgrün-braun-hellgrünlichbraun. Slavik bei Rossi. Vgl. a. P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1910**, III, 182). An der Luft bedeutend beständiger als γ). Verwittert erst nach einigen Wochen. Ll. in W. Verhalten der wss. Lsg. wie bei γ). Rossi.

γ) *Mit 7 Mol. H_2O.* — Durch Behandeln von überschüssigem $U(C_2O_4)_4$ mit gesättigter Lsg. von $(NH_4)_2C_2O_4$ und Eindunsten der filtrierten Lsg. über H_2SO_4 bis zur Syrupkonsistenz. — Große dunkelgrüne Kristalle. Rossi. Triklin pinakoidal. a : b : c = 0.732 : 1 : 0.471. α = 87°39½′; β = 95°39′; γ = 86°20′. Nach der a-Achse prismatisch ausgebildete Kristalle von b{010}, q{011}, χ{0$\bar{1}$1}, c{001} mit m{110}, μ{1$\bar{1}$0}, a{100}, d{$\bar{1}$01}. (110) : (100) = *37°29′; (1$\bar{1}$0) : (100) = *34°4′; (011) : (110) = *72°21′; (011) : (1$\bar{1}$0) = *98°54′; (011) : (0$\bar{1}$1) = *52°6′; (100) : (010) = 91°34½′; (100) : (001) = 88°45′; (010) : (001) = 95°49½′; (011) : (010) = 66°56′; (0$\bar{1}$1) : (1$\bar{1}$0) = 69°20′; (0$\bar{1}$1) : (110) = 102°24′; (101) : (110) = 61°58′; (101) : (100) = 51°54′. Unvollkommen spaltbar nach b und q. Auslöschungsschiefe auf b etwa 14°, auf q etwa 30° zur a-Achse; sie ist jedesmal die Richtung der größeren Fortpflanzungsgeschwindigkeit und kleineren Absorption; gelbgrün in der a-Achse, senkrecht dazu dunkelgrün. Slavik bei Rossi. Vgl. a. Groth. Verwittert im Exsikkator über $CaCl_2$ schon nach mehreren Stunden zu einem graugrünen Pulver, an der Luft erst nach einigen Tagen. Rossi; sehr schnell. Slavik bei Rossi. Ll. in W. Aus der Lsg. leicht unverändert wiederzugewinnen. Rossi.

β)	Berechnet	Rossi Gefunden		γ)	Berechnet	Rossi Gefunden	
NH_4	9.33	9.37		NH_4	9.12	9.21	9.36
U	31.04	30.55	31.18	U	30.03	29.74	29.46
C	12.44	12.72	12.75	C	12.16	12.14	12.45

D². *Ammoniumuranyloxalat.* $(NH_4)_2(UO_2)(C_2O_4)_2.xH_2O$. α) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Wie $Na_2(UO_2)(C_2O_4)_2.4H_2O$ ($K_2(UO_2)(C_2O_4)_2.3½H_2O$. Lienau). — Große gelbe durchsichtige monokline Kristalle. Rosenheim (*Z. anorg. Chem.* **20**, (1899) 284); Lienau (*Beitr. z. Kenntn. der Uranylsalze, Dissert., Berlin (Leipzig)* **1898**, 50).

			Rosenheim; Lienau		
$(NH_4)_2O$	52	10.00	9.61	9.78	
UO_3	287.4	55.27	55.41	55.21	55.25
$2C_2O_3$	144	27.69	27.61	27.54	27.51
$2H_2O$	36	7.04			
$(NH_4)_2(UO_2)(C_2O_4)_2.2H_2O$	519.4	100.00			

β) *Mit 3 Mol. H_2O.* — Die Lsg. von $(UO_2)C_2O_4$ in w. $(NH_4)_2C_2O_4$-Lsg., die reichlich erfolgt. wird abgedampft. Peligot. —Rhombisch bipyramidal; a : b : c = 0.5941 : 1 : 0.6686. Prismen von m{110}, n{120}, a{100}, b{010}, am Ende q{011}. (110) : (1$\bar{1}$0) = 61°26′; (120) : (010) = *40°5′; (011) : (0$\bar{1}$1) = *57°32′; (110) : (011) = 73°30′; (120) : (011) = 64°50′. De la Provostaye (*Ann. Chim. Phys.* [3] **5**, (1842) 49).

Rammelsberg (*Handb. kryst. Chem., Berlin* **1855**, 264) beobachtete noch x{331} und u{091}, untergeordnet c{001}. (331) : (001) = 75°43′; (091) : (010) = 9°26′. Vgl. a. P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1910**, III, 162). Gelbe durchsichtige Prismen. Peligot (*Ann. Chim. Phys.* [3] **5**, (1842) 41).

		Peligot				
N + O	35.1					
UO_3	53.5	52.5	53.3	52.7	51.5	53.7
C	8.8	8.5	8.7			
H	2.6	2.4	2.6			
$(NH_4)_2(UO_2)(C_2O_4)_2,3H_2O$	100.0					

E. *Hydroxylaminuranylacetat.* — Aus überschüssiger Essigsäure und $(NH_4O)_2UO_4,2NH_3$. — Gelbe glasglänzende Prismen. K. A. Hofmann (*Z. anorg. Chem.* **15**, 75; *J. B.* **1897**, 899).

F. *Aminuranate.* — Durch Fällen von wss. Uranylnitrat-Lsgg. mit Aminen (Mono-, Di-, Trimethylamin, Mono-, Di-, Triäthylamin, Isobutylamin, Anilin, Toluidin) entstehen hellgelb bis orange gefärbte amorphe unl. gallertartige Ndd., deren Analysenzahlen [s. Orig.] von den ber. Werten ziemlich stark abweichen, mit Ausnahme von den für das Äthylaminuranat, $(NH_3C_2H_5)_2U_2O_7$, erhaltenen: Gef. 69.90 bzw. 70.17 % U (ber. 70.17). Carson u. Norton (*Am. Chem. J.* **10**, (1888) 219).

IV. Uran, Kohlenstoff und Schwefel. A. *Uranrhodanide.* a) *Uranorhodanid.* — Die hellgrüne Lsg. des Uranohydroxyds in HSCN gibt beim Verdunsten über konz. H_2SO_4 eine dunkelgrüne Kristallmasse, die neben a) etwas b) und Uranouranioxyd, das beim Lösen in W. zurückbleibt, enthält. Rammelsberg (*Pogg.* **59**, (1843) 12).

b) *Uranylrhodanid.* — Ll. in Wasser. Porret (*Phil. Trans.* **1814**, 527; *Schw.* **17**, (1816) 258; *Gilb.* **53**, (1816) 184). Unl. in Alkohol. Brandes.

B. *Uranosulfatoxalate.* a) $U(SO_4)(C_2O_4),3H_2O$. — 1. 3 g Uranooxalat werden mit 20 bis 30 ccm verd. H_2SO_4 einige Zeit gekocht. — 2. Durch Stehen einer stark HCl-sauren Lsg. von Uranooxalat mit einem geringen Überschuß von verd. H_2SO_4. — Nach (1) kristallinisch, u. Mk. verschobene rektanguläre Täfelchen; nach (2) schöne dunkle kiefergrüne tafelige Prismen, zu kugeligen Aggregaten ineinander geschoben. Die beständigste von ähnlichen Uranooxalo-Komplex-Verbb. Unl. und unzers. durch W. und verd. Säuren. Kohlschütter (*Ber.* **34**, 3619; *C.-B.* **1901** II, 1260); Rossi (a. a. O., 53).

b) $U_2(SO_4)(C_2O_4)_3,12H_2O$. — Man löst 5 g Uranooxalat in 75 ccm h. starker HCl und kühlt ab. Zu der Lsg. läßt man aus einem Tropftrichter verd. H_2SO_4 unter beständigem Umschütteln tropfenweise bis zu bleibender Trübung zufließen, wozu etwa 20 ccm verd. H_2SO_4 erforderlich sind, läßt kurze Zeit stehen und trocknet den Nd. an der Luft. Ist durch Behandeln von V,B) mit verd. H_2SO_4 nicht darstellbar. — Graugrünes Pulver; u. Mk. feine kurze Nädelchen. Durch W. geht H_2SO_4 in Lsg., Oxalsäure und Uran bleiben quantitativ im Rückstand. Mit mehr verd. H_2SO_4 entsteht a). Kohlschütter.

	Berechnet von Kohlschütter a)	Kohlschütter Gefunden		Rossi	Berechnet b)	Kohlschütter Gefunden
U	50.21	49.87	50.12	49.68	45.45	45.05
S	6.69	6.80	6.74	6.74	3.03	3.27
C	5.02	4.75	4.64	4.92	6.81	6.64

V. Uran, Kohlenstoff und Halogene. A. *Ammoniumoxalat-Uranofluorid.* $2(NH_4)_2C_2O_4,UFl_4,4H_2O$. — UFl_4 löst sich bei schwachem Erwärmen in wss. $(NH_4)_2C_2O_4$. Die dunkelgrüne, violett fluorescierende Fl. scheidet beim Verdampfen Kristalle ab. — Die Lsg. ist bei einem Überschuß von $(NH_4)_2C_2O_4$

beständig, wird aber durch $CaCl_2$, NH_3 und NaOH zersetzt. Orloff (*J. russ. phys. Ges.* **35**, (1903) 1247; *C.-B.* **1904** I, 1130).

B. *Uranochlorooxalat.* $U_2Cl_2(C_2O_4)_3,12H_2O$. — 5 g Uranooxalat werden mit 60 ccm starker HCl übergossen und schwach erwärmt. Nach kurzer Zeit entsteht eine dunkelgrüne klare Lsg., die man im Kölbchen erkalten läßt und dann unter eine Glasglocke über H_2SO_4 bringt. Man saugt nach 1 bis 2 Tagen die Fl. vom Ausgeschiedenen ab, preßt ab, wäscht mit A. und Ae. und trocknet an der Luft. Bisweilen erstarrt die Lsg. schon im Kölbchen zu einem grauen Brei, der durch eine geringe Menge starker HCl und Erwärmen zu lösen ist. Der gesamte Urangehalt ist niemals in dieser Form zu gewinnen. — Weiße silberglänzende wawellitartige Aggregate feiner zu Büscheln vereinigter Nädelchen; mitunter zusammenhängendes Netz kleiner Kugeln. Beim Erhitzen auf 100° Austritt von W. unter Rosafärbung; dann beginnt HCl zu entweichen. Zerfällt mit W. quantitativ unter Abspaltung von HCl. Verd. H_2SO_4 gibt eine Lsg., die beim Einengen dunkelgrüne Kristalle von Uranosulfat abscheidet. — Gef. 46.55% U, 7.19 Cl, 7.23 C (ber. 46.56, 6.89, 6.98). Kohlschütter.

VI. Uran, Kohlenstoff und Phosphor. *Ammoniumuranophosphatoxalat.* $(NH_4)UH_3(PO_4)_2C_2O_4$. — Durch Einw. von H_3PO_4 auf $(NH_4)_4U(C_2O_4)_4$. — Blaugrüner Nd., nach längerem Stehen mikrokristallinisch. Beständig gegen W., auch beim Kochen. Löst sich beim vorsichtigen Behandeln mit Na_2CO_3-Lsg. in der Kälte zu einer smaragdgrünen Fl.; beim Erwärmen oder mit überschüssiger Na_2CO_3-Lsg. tritt Zers. ein. Rossi.

	Berechnet	Rossi Gefunden	
NH_4	3.35	3.29	4.03
U	44.48	44.30	44.24
P	11.51	11.28	11.46
C	4.46	4.80	4.52

VII. Verbindungen von Uransalzen mit organischen Stoffen. A. *Von Uranylnitrat. Mit Äthylendiaminchlorhydrat.* $C_2H_4(NH_2)_2.2HNO_3,(UO_2)(NO_3)_2,2H_2O$. — Darst. analog B). Schück (*Z. Kenntn. der Verbb. der Äthylendiamins, Dissert., Münster* (*Neuwied*) **1906**, 47). — Grünlichgelbe stark fluoreszierende vierseitige Säulen. F. 215° (unscharf). Wirkt stark auf die photographische Platte, während Chlorid und Sulfat keine Wrkg. zeigen. Hat ebenso wie das Sulfat geringe Wrkg. auf das Elektroskop. Becquerelstrahlung nicht vorhanden. Schück. Grossmann u. Schück (*Z. anorg. Chem.* **50**, 21; *C.-B.* **1906** II, 1049).

B. *Von Uranylsulfat. Mit Äthylendiaminchlorhydrat.* $C_2H_4(NH_2)_2.H_2SO_4$, $(UO_2)SO_4,4H_2O$. — Durch Neutralisation von 1 Mol. Äthylendiamin mit H_2SO_4 und Zufügen von 1 Mol. gelöstem $(UO_2)SO_4$. Schück (a. a. O., 35, 47). — Hellgelbe kleine sechsseitige Kristalle. Zers. sich bei 285° ohne zu schmelzen. Swl. in k. W., fast unl. in abs. A. L. in Säuren nur in der Hitze. Schück; Grossmann u. Schück. [Vgl. a. A.)]

A.)	Berechnet	Schück Gefunden		B.)	Berechnet	Schück Gefunden	
UO_2	40.79	40.55	40.41	UO_2	42.23	42.58	42.42
N	14.40	14.93		SO_4	34.02	34.62	34.41
H_2O	6.156	5.812		H_2O	12.75	12.32	12.52

C. *Von Uranchloriden.* C¹. *Von Uranochlorid.* a) *Mit Pyridin.* $2C_5H_5N.HCl,UCl_4$. — Man läßt Pyridin durch das Rohr eines Rückflußkühlers zu 100 ccm einer h. alkoh., mit HCl gesättigten Lsg. von 5 g UCl_4 tropfen. Die Lsg. muß stark sauer bleiben. Voluminöser Nd., der sich zum Teil

wieder löst. Das Filtrat läßt man in einem Kristallisierschälchen im Exsikkator erkalten. Die bläulich-grüne, fein kristallinische Verb. saugt man ab, wäscht mit A. wiederholt, preßt auf Ton ab und bewahrt im Wägerohr auf. — Gef. 4.61% N, 38.83 U, 34.71 Cl (ber. 4.58, 39.02, 34.81). Loebel (*Über Halogenverbb. des U, Dissert., Berlin* **1907**).

b) *Mit Chinolin.* α) *Zweifelhafte Verbindung.* — Uranchlorid [wohl UCl_4] gibt mit Chinolinchlorhydrat ein schönes Doppelsalz, das dem $(NH_4)_2U_2O_7$ analog zusammengesetzt zu sein scheint. Gr. Williams (*Chem. Gaz.* **1855**, 400; *J. prakt. Chem.* **67**, (1856) 317).

β) UCl_4,C_9H_7N. — Beim Eintragen von Chinolin in die Lsg. von UCl_4 in Aceton. — Gelber schwerer voluminöser Nd. Aus sd. abs. A., in dem es zwl. ist, kleine gelbe Kristalle. — Gef. 2.87 bzw. 2.79% N (ber. 2.75). Renz (*Z. anorg. Chem.* **36**, (1903) 100).

γ) $2C_9H_7N.HCl,UCl_4$. — Entsteht analog a). — Hellgrün, fein kristallinisch. Loebel.

	Berechnet	Loebel Gefunden	
N	3.94	4.01	
U	33.54	32.84	33.63
Cl	29.91	28.07	28.16

C². *Von Uranylchlorid.* a) *Mit Äthyläther (Kristalläther).* $UO_2Cl_2,2C_4H_{10}O$. — Durch Lösen von UO_2Cl_2 in reinem, wiederholt über Na dest. Ae., Verdunsten des Ae. im warmen trockenen Luftstrom, über konz. H_2SO_4 oder in der Luftleere. — Schwefelgelbe warzenförmig gruppierte Kristallnädelchen. Leicht schmelzbar und ungemein zerfließlich. Regelsberger (*Über einige ammoniakalische Verbb. des U, Dissert., Würzburg* **1883**, 16).

		Regelsberger	
UO_2	55.40		55.29
Cl	14.46	14.55	14.24
$C_4H_{10}O$	30.14		
$UO_2Cl_2,2C_4H_{10}O$	100.00		

b) *Mit Alkylaminchlorhydraten.* α) $2N(CH_3)_3.HCl,UO_2Cl_2$. — Aus $N(CH_3)_3.HCl$ und UO_2Cl_2. — Gelbgrün, undeutlich kristallisierend, sehr zerfließlich. — Gef. 51.14% UO_2 (ber. 50.89). Rimbach (*Ber.* **37**, 461; *C.-B.* **1904** I, 860).

β) $2N(CH_3)_4Cl,UO_2Cl_2$. — Leicht aus den Komponenten in dem der Formel entsprechenden Verhältnis. — Grünlichgelbe gut ausgebildete kräftig fluoreszierende Kristalle. Nach Sachs tetragonal. a : c = 1 : 0.9057. Beobachtete Formen: c{001}, o{111}, m{100}. (111) : (1$\bar{1}$1) = *67°45′; (111) : (11$\bar{1}$) = 75°58′. Vorzüglich spaltbar nach o. Glas- bis fettglänzend. Wenig zerfließlich. Beim Behandeln mit W.:

t	In 100 T. Lsg. gef. UO_2	Cl_2	$2N(CH_3)_4Cl,UO_2Cl_2$ aus der Analyse	$2N(CH_3)_4Cl,UO_2Cl_2$ durch direktes Abdampfen	UO : Cl in der Lsg.
29.8°	19.86	10.44	41.19	41.37	1 : 4.02
	19.84	10.45	41.17	—	—
80.7°	20.21	10.51	41.66	42.25	1 : 3.98
	20.27	10.55	41.81	—	—

Rimbach; Bürger (*Beitr. z. Kenntnis der Uranyldoppelsalze, Dissert., Bonn* **1904**, 30).

γ) $2N(C_2H_5)_4Cl.UO_2Cl_2$. — Entsteht leicht analog β). — Wohl ausgebildete Kristalle. Nach Sachs tetragonal. a : c = 1 : 0.9094. Beobachtete Formen: c{001}, o{111}, m{100}. (111) : (1$\bar{1}$1) = *67°52′; (111) : (11$\bar{1}$) = 75°44′. Vorzüglich spaltbar nach o. — Farbe, Glanz, Zerfließlichkeit und Habitus wie bei β). Bei gewöhnlicher wie bei höherer Temp. tritt mit W. keinerlei Zers. ein:

t	In 100 T. Lsg. gef.				UO_2 : Cl in der Lsg.
	UO_2	Cl_2	$2N(C_2H_5)_4Cl,UO_2Cl_2$ aus der Analyse	$2N(C_2H_5)_4Cl,UO_2Cl_2$ durch direktes Abdampfen	
27.1°	15.04	7.80	37.15	37.66	1 : 3.97
	15.01	7.82	37.16	—	1 : 3.99
80.7°	15.11	7.81	37.30	37.80	1 : 3.96
	15.14	7.75	37.16	—	1 : 3.91

Rimbach; Bürger.

	Berechnet β)	Rimbach Gefunden		Berechnet γ)	Rimbach Gefunden	
UO_2	48.35	48.28	48.08	40.31	40.16	40.02
Cl	25.29	25.16	25.21	21.08	20.90	20.85
$(H_2O$					0.05)	

c) *Mit Äthylendiaminchlorhydrat.* $C_2H_4(NH_2)_2.2HCl.UO_2Cl_2$. — Darst. analog VII,B). Schück (a. a. O., 42). — Gelbe prismatische Kristalle. F. 219° (unscharf). Schück; Grossmann u. Schück.

	Berechnet	Schück Gefunden	
U	49.86	50.12	49.94
Cl	29.64	29.81	
H_2O	7.525	7.274	

d) *Mit Chinolinchlorhydrat.* $2C_9H_7N.HCl.UO_2Cl_2$. — Aus verd. Lsgg. von $(NH_4)_2(UO_2)Cl_4$ und $C_9H_7N.HCl$ in schönen gelben Prismen. Man trocknet bei 110°. — Gef. 31.87% C, 2.77 H, 20.97 Cl (ber. 32.05, 2.37, 21.07). Gr. Williams (*Chem. Gaz.* **1856**, 261, 283; *J. prakt. Chem.* **69**, (1856) 355).

C[3]. *Von Uranylchlorid-Ammoniak. Mit Äthyläther* (*Kristalläther*). a) $UO_2Cl_2,2NH_3,C_4H_{10}O$. — Durch Einleiten von trockenem NH_3 in die äth. Lsg. von UO_2Cl_2 und Trocknen über H_2SO_4, bis kein Ae.-Geruch mehr wahrnehmbar ist. — Vollkommen luftbeständig. Beim Erwärmen auf etwa 100° im trockenen Luftstrom Abgabe von NH_4Cl. Durch Glühen in H bzw. NH_3 B. von UO_2, das keine Spur N enthält. W. zersetzt. Regelsberger (a. a. O., 20).

			Regelsberger	
UO_2	60.31	60.47	59.22	
Cl	15.74	15.73		15.91
NH_3	7.54	7.03	7.35	7.61
$C_4H_{10}O$	16.41			
$UO_2Cl_2,2NH_3,C_4H_{10}O$	100.00			

b) $UO_2Cl_2,3NH_3,C_4H_{10}O$. — Durch Überleiten von trockenem NH_3 über a) bis zur Gewichtskonstanz. — Beständig. Eigenschaften wie bei a). Regelsberger (a. a. O., 25).

		Regelsberger	
UO_2	58.12	57.24	57.92
Cl	15.17	16.39	15.32
NH_3	10.90	10.88	10.84
$C_4H_{10}O$	15.81		
$UO_2Cl_2,3NH_3,C_4H_{10}O$	100.00		

D. *Von Uranylbromid. Mit Pyridinbromhydrat.* $2C_5H_5N.HBr,UO_2Br_2$. — Aus $UO_3[UO_3,H_2O?]$ (nach Malagutti dargestellt [S. 1071]), in alkoh. HBr-Lsg. wie bei Verb. C^1, a) [S. 1145]. — Gelbe Kristalle. Loebel.

Uranylacetat gibt mit *Chinolin* keine Verb. Borsbach (*Ber.* **23**, (1890) 431).

E. *Von Uranylrhodanid.* a) *Mit Pyridinrhodanhydrat.* $2C_5H_5N.HSCN,(UO_2)(SCN)_2$. — Durch Einw. von Pyridin auf eine Lsg. von UO_3 in wss. HSCN, Ausschütteln der gelben Lsg. mit Äthylacetat, Trocknen mit $CaCl_2$, Einengen, Auswaschen mit Ae. — Gelb, kristallinisch. L. in W. Die wss. Lsg. zersetzt sich leicht. Loebel.

		Loebel				Loebel	
D.)	Berechnet	Gefunden		E.)	Berechnet	Gefunden	
N	3.70	3.61		N	12.7	12.8	
U	32.00	31.07		U	36.2	37.14	36.82
Br	42.70	42.93	42.85	SCN	35.3	35.44	34.43

b) *Mit Chinolinrhodanhydrat.* — Konnte nicht dargestellt werden. Loebel.

Uran und Kalium.

Übersicht: I. Uran, Kalium und Sauerstoff, S. 1148. — II. Uran, Kalium und Stickstoff, S. 1150. — III. Uran, Kalium und Schwefel, auch Selen, S. 1152. — IV. Uran, Kalium und Halogene. A. Uran, Kalium und Fluor, S. 1157. B. Uran, Kalium und Chlor, S. 1159. C. Uran, Kalium und Brom, S. 1161. — V. Uran, Kalium und Phosphor, S. 1162. — VI. Uran, Kalium und Kohlenstoff, S. 1163.

I. Uran, Kalium und Sauerstoff. A. *Kaliumuranate.* a) $K_2O,6UO_3,xH_2O$. *Kaliumhexauranat.* α) *Mit 6 Mol. H_2O.* — Man erhitzt ein Gemenge von KCl mit $(UO_2)SO_4$, das überschüssige H_2SO_4 enthält, unter einer Decke von KCl über dem Gebläse, bis viel KCl verdampft ist, läßt die Schmelze langsam erkalten, kocht sie mit W. aus und trocknet den Rückstand in der Luftleere. — Gelbes Pulver, das aus roten, in der Schmelze sichtbaren Pünktchen durch Wasseraufnahme entstanden ist. Anscheinend rhombische Prismen. Sehr hygroskopisch. Verliert bei 300° bis 400° H_2O völlig und wird ziegelrot; bei Weißglut dunkelsilbergrau, wobei das UO_3 in U_2O_5 überzugehen scheint, unter Verlust von 2.61 % O (ber. 2.63). Drenckmann (*Z. ges. Naturw.* **17**, (1861) 134).

β) *Mit 10 Mol. H_2O.* — Durch mehrstündiges Kochen einer 1 %ig. Lsg. von $K(UO_2)(C_2H_3O_2)_3,{}^1/_2H_2O$ am Rückflußkühler. — Gelbes Pulver; u. Mk. einheitlich aussehende Kristalle, in kleineren Stücken rundlich, in größeren sechsseitig mit zierlichen Zeichnungen auf der Oberfläche. Bei 110° entweichen 5 Mol. H_2O, die übrigen über 300° bis zur ganz schwachen Rotglut. Fast unl. in k. und h. W., ll. in h. Essigsäure, verd. H_2SO_4, HCl, HNO_3. Unl. in KOH, A. und Äther. Zehenter (*Monatsh.* **21**, (1900) 235).

			Drenckmann		Berechnet		Zehenter	
α)			(Mittel)	β)			Gefunden	
K_2O	94.3	4.89	4.61	K	3.92	3.81	3.98	3.66
$6UO_3$	1728	89.52	89.38	U	71.87	71.22	71.83	71.42
$6H_2O$	108	5.59	5.45	H_2O	9.01	8.60		9.39
$K_2O,6UO_3,6H_2O$	1930.3	100.00	99.44					

b) $K_2O,4UO_3,5H_2O$. *Kaliumtetrauranat.* — Durch Abdampfen einer wss. Lsg. von Kaliumuranylacetat unter häufigerem Zusatz von W., bis dieses nicht mehr sauer reagiert. — Gelbes Pulver; u. Mk. ähnlich wie a,β). Auch sonst ähnliche Eigenschaften. Bei 110° entweichen 2.58% (ber. für 2 Mol. 2.70%) H_2O, der Rest erst bei schwacher Rotglut. Beim Erhitzen über dem Gebläse viel beständiger als a,β). Erst nach langem Glühen teilweise Grünfärbung, während der größere Teil in der Hitze rot, nach dem Erkalten wieder gelb ist. ZEHENTER.

	Berechnet	ZEHENTER Gefunden	
K	5.87	5.47	6.05
U	71.80	71.66	71.79
H_2O	6.75	7.65	7.03

c) $K_2O,2UO_3$. *Bzw.* $K_2U_2O_7$. *Kaliumdiuranat.* α) *Wasserfrei.* — 1. Man fällt Uranylsalze mit überschüssigem KOH und glüht das hellpomeranzengelbe Pulver. ARFVEDSON. — 2. Beim Schmelzen von UO_3 mit überschüssigem K_2CO_3 und Ausziehen des letzteren mit Wasser. BERZELIUS. — 3. Bleibt beim Glühen des Kaliumuranylkarbonats und Ausziehen mit Wasser. BERZELIUS. — 4. Beim Glühen des Kaliumuranylacetats an der Luft. WERTHEIM. — 5. Man führt 10 g nach PELIGOT (*Ann.* **43**, (1842) 255) gereinigtes Uranylnitrat durch wiederholtes Abdampfen mit HCl in Uranylchlorid über, mengt mit 4 g KCl und 16 g NH_4Cl, löst in W., dampft die Lsg. zur Trockene, verjagt NH_4Cl, glüht den Rückstand zuerst gelinde im Porzellantiegel, dann im Pt-Gefäß über dem Gebläse so stark, daß er unter lebhaftem Verdampfen von KCl schmilzt (in dieser Schmelze ist ein Zwischenprodukt zwischen den ursprünglichen Salzen und $K_2U_2O_7$), schm. unter stetem Umrühren mit einem Platinspatel über dem Gebläse weiter, bis die M. nach dem Erkalten feurig orangegelb ist, und sich diese Farbe durch weiteres Glühen nicht mehr verändert, wäscht mit k. W., trocknet den Rückstand bei 100° und glüht gelinde im Platintiegel. ZIMMERMANN (*Ber.* **14**, (1881) 440; *Ann.* **213**, (1882) 290). — 6. Wie das Na-Salz. LANCIEN (*Bull. sci. pharmacol.* **15**, 132; *C.-B.* **1908** I, 1763). — Nach (1) gelbrot, ARFVEDSON; nach (3) ziegelrot. BERZELIUS. Nach (5) orangegelbes glänzendes Pulver. (Wahrscheinlich rhombisch; isomorph mit $Na_2U_2O_7$ und Li_2UO_4. HAUSHOFER). Färbt sich beim Erhitzen dunkelblutrot, ähnlich den Chromaten, und nimmt beim Erkalten die ursprüngliche Farbe wieder an. Zeigt selbst bei Weißglut nur minimale Zersetzung. ZIMMERMANN. H reduziert in der Glühhitze nur einen Teil des UO_3 und bildet ein Gemenge von U_3O_8 mit einem Kaliumuranat von größerem Kaliumgehalt. BERZELIUS. Wird bei der Reduktion mit H violettschwarz ohne Änderung der Kristallform. Unl. in W., ll. in Säuren, selbst in verd. Essigsäure. ZIMMERMANN. Unl. in W., ll. in verd. HNO_3. OECHSNER DE CONINCK (*Bull. Acad. Belg.* **1903**, 709; *C.-B.* **1903** II, 824). [Vgl. a. bei IV,A³,d) (S. 1159).]

β) *Mit 3 Mol. H_2O.* — Wird der nach (1) bei α) fallende Nd. bei 100° getrocknet, so enthält er 3 Mol. H_2O. PATERA (*J. prakt. Chem.* **51**, 125; *J.-B.* **1850**, 313).

γ) *Mit 6 Mol. H_2O.* — Der nach (1) unter α) fallende Nd. nach dem Trocknen an der Luft. STOLBA (*Z. anal. Chem.* **3**, (1864) 74).

	Berechnet	von ZIMMERMANN	BERZELIUS	WERTHEIM	ZIMMERMANN	
α)						
K_2O	14.05	12.8	13.99	14.05	13.91	
UO_3	85.95	86.8	85.73	86.05	86.08	
$K_2O,2UO_3$	100.00	99.6	99.72	100.10	99.99	

γ)		STOLBA
K_2O	12.12	11.66
UO_3	74.01	75.38
H_2O	13.87	12.40
(CO_2		0.50)
$K_2O,2UO_3,6H_2O$	100.00	99.94

d) K_2O,UO_3. *Bzw.* K_2UO_4. *Normales Kaliumuranat.* — 1. Wie Na_2UO_4 [s. dieses]. DITTE (*Compt. rend.* **95**, (1882) 990). — 2. Aus Uranylphosphat und K_2SO_4 bei einer Temp., die zwischen der Bildungs-Temp. von $K(UO_2)PO_4$ und der des UO_3 liegt; daher oft mit einem dieser beiden verunreinigt, von denen es aber dank seiner kristallinischen Struktur leicht mechanisch (durch Durchsieben) zu trennen ist. Bei stärkerem Erhitzen erhält man ein Gemenge von UO_3 und K_2UO_4 in kubischen Kristallen mit glänzenden Flächen. GRANDEAU (*Compt. rend.* **95**, (1882) 921; **100**, (1885) 1134; *Ann. Chim. Phys.* [6] 8, (1886) 224). — 3. Durch Erhitzen von UO_3 mit $KClO_3$ unter Freiwerden von Chlor. BRUNCK (*Z. anorg. Chem.* **10**, 246; *J. B.* **1895**, 472). — Orangegelbe pseudohexagonale Blättchen. GRANDEAU. Rhombisch. Negative Doppelbrechung. 2E = etwa 110°. Starke Dispersion. $\rho > \nu$. DES CLOIZEAUX bei GRANDEAU.

		Grandeau	
K_2O	24.70	24.65	24.56
UO_3	75.30	75.33	75.29
K_2O,UO_3	100.00	99.98	99.85

B. *Kaliumperuranate.* a) K_2UO_5. α) *Wasserfrei.* — Durch Schmelzen eines Gemisches von UO_2Cl_2 und K_2O bei Luftzutritt. — Rot. Geht beim Erhitzen unter Verlust von O in K_2UO_4 über. — Gef. 23.48 bzw. 23.55% K_2O (ber. 23.70). OECHSNER DE CONINCK (*Bull. Acad. Belg.* **1909**, 173; *Compt. rend.* **148**, 1769; *C.-B.* **1909** I, 1970; II, 503).

β) *Mit 3 Mol. H_2O.* — Man fällt $(UO_2)(NO_3)_2$-Lsg. vollständig durch H_2O_2, versetzt die Suspension des Nd. mit etwas A. und gibt unter Umrühren karbonatfreies KOH hinzu. Es entsteht zunächst ein reichlicher Nd., der allmählich wieder verschwindet. Auf dem Boden des Gefäßes bleibt schließlich eine rote M., die fest an den Gefäßwandungen haftet. Sie wird durch Waschen mit reinem Methylalkohol kristallinisch. — Rote Kristallmasse. Verliert bei gewöhnlicher Temp. langsam O. Bei 100° schnelle und vollständige Zers. Durch W. Zers. unter B. von unl. Uranat. Mit HCl Entw. von Cl, mit verd. HNO_3 B. von Uranperoxyd ohne Gasentwicklung. ALOY (*Bull. soc. chim.* [3] **29**, 292; *C.-B.* **1903** I, 1251).

		Aloy	
K	17.25	17.33	17.35
UO_3	63.72	63.58	63.70
O, akt.	7.08	6.87	6.95
$3H_2O$	11.95	12.00	12.11
$K_2UO_5,3H_2O$	100.00	99.78	100.11

b) $2K_2O,UO_6,10H_2O$. — Durch Behandeln der Lsg. von $(UO_2)(NO_3)_2$ mit überschüssigem wss. KOH und H_2O_2 (3 Mol. auf 1 At. U) und Fällen der Lsg. mit A. Man preßt ab. — Gelber oder orangefarbener Nd., weit unbeständiger als das NH_4- oder Na-Salz. Zers. sich schnell beim Erhitzen unter Verlust von O und H_2O. Zieht aus der Luft schnell CO_2 an und gibt O ab. Auch unter der Mutterlauge zers. es sich schnell; daher ist es sofort davon zu trennen und unmittelbar nach der Bereitung zu analysieren. — Gef. (Mittel) 41.29% UO_3, 6.80 akt. O (ber. 40.88, 6.81). FAIRLEY (*J. Chem. Soc.* **31**, (1877) 134).

II. Uran, Kalium und Stickstoff. *Kaliumuranylnitrat.* $K(UO_2)(NO_3)_3$. — 1. Aus der Lsg. der beiden Nitrate in mol. Mengen in konz. HNO_3 (D. 1.4) oder mit einem Überschuß von KNO_3 und Verdunstenlassen über H_2SO_4 und KOH. R. J. MEYER u. F. WENDEL (*Ber.* **36**, (1903) 4055; *C.-B.* **1904** I, 154). — 2. Durch Lösen von $K_2U_2O_7$ in einem großen Überschuß von HNO_3. Wird nur die eben genügende Menge HNO_3 angewendet, so scheiden sich beim Verdunsten die Einzel-

salze getrennt aus. Ferner [vgl. die Tabelle unten] bei höherer Temp. (etwa 80°) durch einfaches Eindunsten der neutralen Lsg. von je 1 Mol. der Einzelsalze; bei niederer Temp. durch Eintragen der Komponenten im Verhältnis 1 : 1 Mol. in eine je nach der Temp. wie die unten angeführten Lsgg. zusammengesetzte Fl., endlich auch durch Auflösen von je 1 Mol. der Komponenten in starker HNO_3 (Minimalkonz. 26 %) und Verdunstenlassen. Rimbach (*Ber.* **37**, 461; *C.-B.* **1904** I, 860); Bürger (*Beitr. zur Kenntnis der Uranyldoppelsalze, Dissert., Bonn* **1904**, 34). — Gut kristallisierend. Meyer u. Wendel. Dimorph. Rhombisch bipyramidal. α) Gemessen an einem Präparat von Rimbach: a : b : c = 0.7015 : 1 : 1.1560. Kombination von c{001}, b{010}, o{111}. (111) : (1$\bar{1}$1) = *61°54′; (111) : (11$\bar{1}$) = *52°50′; (111) : ($\bar{1}$11) = 94°18′. Ebene der optischen Achsen {010}. Erste Mittellinie ist die a-Achse. 2H (in Öl, dessen n = 1.5033) = 44°34′ für Na-Licht. A. Sachs (*Z. Kryst.* **38**, (1904) 497), β) Gemessen an einem Präparat von Meyer u. Wendel: a : b : c = 0.8541 : 1 : 0.6792. Dick tafelige Kombination von vorherrschend c{001} und m{110}, mit untergeordnet b{010}, a{100}, s{102}, o{111}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *81°0′; (102) : (001) = *21°41′; (111) : (001) = 44°47½′; (111) : ($\bar{1}$11) = 63°0′. Ziemlich vollkommen spaltbar nach b. Ebene der optischen Achsen {001}, Erste Mittellinie ist die a-Achse. Steinmetz u. Sykes (*Privatmitteilung*) bei P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 150). Sehr lebhafte Fluoreszenz von gelb nach blaugrün im auffallenden Licht, besonders in der Mutterlauge oder nach dem Befeuchten mit konz. HNO_3; viel intensiver als beim Uranylnitrat. Meyer u. Wendel. Grünlichgelb. Recht hygroskopisch, zerfließlich. Rimbach; Bürger. Zerfällt in wss. Lsg. in die Komponenten. Meyer u. Wendel. Beim Rühren mit W. bei verschiedenen Tempp. liefert die Verb. + KNO_3 folgende Lsgg. [vgl. a. $K_2(UO_2)Cl_4,2H_2O$ (S. 1161)]:

t	In 100 T. Lsg.					In der Lsg.
				Gesamtsalzmenge		
	K	UO_2	NO_3	aus der Analyse	aus dem Abdampfrückstand	K : UO_2 : NO_3
0.5°	1.72	31.98				0.37 : 1 : 2.37
13.0°	2.74	33.40				0.57 : 1 : 2.57
25.0°	4.05	37.08	23.49	64.46	65.18	0.76 : 1 : 1.60
	3.98	37.06	23.46			0.76 : 1 : 1.60
45.0°	5.16	42.18				0.84 : 1 : 2.84
59.0°	6.03	41.65				1.00 : 1 : 3.00
80.6°	6.42	43.72		80.27	80.25	1.02 : 1 : 3.02
	6.34	43.70		80.03		1.01 : 1 : 3.01

Demnach tritt bei niederer Temp. Zers. dahin ein, daß sich im Bodenkörper neben unzers. Doppelsalz KNO_3 abscheidet; die Lsg. selbst ist an $(UO_2)(NO_3)_2$ angereichert. Bei der Zers. bildet sich nicht Uransäure im Bodenkörper und geht nicht HNO_3 in die Lsg. Bei etwa 60° ist das Ende des Umwandlungsintervalles erreicht. Im Einklang hiermit läßt sich beim Eindampfen der wss. Lsg. der Einzelsalze auf dem sd. Wasserbade das Doppelsalz unverändert auskristallisieren. Rimbach; Bürger.

	Berechnet	Meyer u. Wendel Gefunden				Rimbach	
K	7.89	8.55	8.13	K	7.88	7.94	7.90	7.60
U*	48.10	47.59	47.63	UO_2	54.56	54.62	54.52	54.52
NO_3	37.55	36.73	36.64	NO_3	37.56	36.45	37.81	
				(H_2O		0.51	0.69)	
				$K(UO_2)(NO_3)_3$	100.00	99.52	100.92	

[* Im Original steht irrtümlicher Weise UO_2.]

III. Uran, Kalium und Schwefel, auch Selen. A. *Kaliumuranrot und verwandte Verbindungen.* — Vgl. a. Ammonium-, Natrium- und Baryumuranrot.

a) *Kaliumuranrot.* — In dem durch Kochen von Ammoniumuranrot [S. 1100] mit KOH erhaltenen roten Pulver fand Patera (*J. prakt. Chem.* **51**, 124; *J. B.* **1850**, 313) 10.6 % K, 65.57 U, 1.44 S, 7.5 H_2O. Er betrachtet es als $K_2O,2UO_3,3H_2O$, in welchem $^1/_{32}$ des O durch S ersetzt ist. Nach Remelé ist das Prod. nur ein Gemenge von durch KOH nicht angreifbarem reinen Uranrot und Kaliumuranat, das durch Einw. des KOH auf das dem Uranrot immer reichlich beigemischte Uranylhydrat entsteht. — Alkoh. Uranylnitrat-Lsg. liefert mit Kaliumsulfid [in alkoh. oder wss. Lsg.?] einen schön orangegelben durch Dekantieren mit verd. A. auswaschbaren Nd., wahrscheinlich ein Gemenge, das vielleicht Kaliumuranoxysulfid enthält. Remelé (*Pogg.* **124**, (1865) 158).

Das Uranrot ist eine Uraniverb., welche noch S, eine zweite Base und etwas U in einer Form enthält, die bei Zers. durch Säuren Uranosalz bildet, wahrscheinlich also unzersetztes UO_2S ist. Aus den Analysenzahlen I bis VI [s. unten] ergibt sich $2NH_4 : 2K : 3U : 9O : 1S : 1^1/_2H_2O$, aus denen der Probe VII 2.28 K : 2.95 U : 9.6 O : 1.2 S. Für das wasserfreie Uranrot läßt sich (unter Annahme seiner gänzlichen Reinheit von Beimengungen, wie unverändertem UO_2S; allerdings nicht ganz sicher) die Formel aufstellen: $K_2U_3O_9S = KO,KS,2UO_3,UO_2$. Die Zers. frisch gefällten Kaliumuranrots durch W. und seine leichte Rückbildung durch Zusatz einer Base läßt sich formulieren: $KO,KS,UO_2 + 2H_2O \rightleftarrows UO_2(OH)(SH) + 2KOH$. — Durch Behandlung der Ammoniumuranrote (S. 1102) I und II mit kochendem wss. KOH und Trocknen der NH_3-freien Prodd. werden Kaliumuranrote von folgenden Zus. erhalten:

		Zimmermann						
	Patera	I	II	III	IV	V	VI	VII
K	10.6	8.78	8.41	9.71	8.97	9.896	9.91	10.03
U	65.57	70.36	70.23	68.696	69.03	69.72	70.27	70.71
O	14.89	15.59	15.24	13.84	14.61	15.10	14.82	15.39
S	1.44	2.83	1.74	3.29	2.40	3.68	3.34	3.87
H_2O	7.5	2.44	4.37	4.28	3.98	1.61	1.66	

I und II bei 100° getrocknet; III und IV in der Wärme gebildetes Uranrot, bei 100° getrocknet; V und VI bei 120° getrocknet; VII bei 150° im Ölbad und H-Strom getrocknet. — Die Mengen K und NH_4, welche sich vertreten, sind nahezu äquivalent: zu I) 4.12 g NH_4 würden entsprechen 8.95 K (gef. 8.78); zu II) 3.58 g NH_4 würden entsprechen 7.78 K (gef. 8.41). Zimmermann (*Ann.* **204**, (1886) 204).

Die Reduktion von Uransäure durch H_2S kann bei Ggw. von Alkali verhindert werden, wenn die Einw. in überschüssiger Uranylsulfat- oder -nitrat-Lsg. stattfindet. Dann entsteht eine orangegelbe Verb. [vgl. b)], die für sich beim Behandeln mit Alkali eine blutrote Substanz, das eigentliche Uranrot, liefert. — Darst.: 100 ccm einer Lsg. von 50 g krist. Uranylnitrat in 1 l W. werden in einer Saugflasche unter Umschütteln mit 140 ccm KOH (11 g in 1 l W.) versetzt, ein kräftiger Strom H_2S eingeleitet, bis die ausgefällte orangegelbe Verb. sich zu Boden gesetzt hat, dann kräftig Luft durchgeleitet, und der abgesaugte feuchte Kuchen in einem Becherglas in W. verteilt und mit einer Lsg. von K_2CO_3 auf dem Wasserbade $^1/_2$ Stunde unter Umrühren erwärmt. Das so erhaltene Uranrot wird nach dem Waschen mit W. noch warm abgesaugt, nochmals mit schwach alkal. W. gewaschen, auf Thon über KOH getrocknet und mehrmals mit A., CS_2 und Ae. gewaschen. — Die größeren Stücke ähneln $KMnO_4$ und geben zerrieben ein lebhaft karminrotes Pulver. Enthält die wesentlichen Bestandsteile im Verh. 5K : 5U : 2S, das gesamte U als UO_3. Für wasserhaltiges Prod. ber. ergibt sich die Zus. c). Von den 5 K-At. ist eins locker gebunden. Durch dessen Abspaltung entsteht die gelbe Verb. b). Letztere bildet infolge ihrer schwach sauren Natur die eigentliche Grundsubstanz des Uranrots. Ihr S wird beim Behandeln mit verd. HCl zur Hälfte als H_2S, zur Hälfte als S abgespalten. Nach dieser Rk. ist ein Disulfidrest als ein Bestandteil des Uranrots und als Träger des

leicht beweglichen K-At. anzunehmen. In dem übrig bleibenden Rest $2K_2O,5UO_3$ sind die 4 K-At. des doppelten Austausches beim Behandeln mit Erdalkalichloriden fähig, ohne daß der chemische Charakter der Verb. geändert wird. [Weiteres bei Bariumuranrot und im Original.] KOHLSCHÜTTER (*Ann.* **314**, 311; *C.-B.* **1901** I, 499).

b) $2K_2O,5UO_3,H_2S_2$. — 1. Man leitet durch eine Suspension von noch feuchtem Kaliumuranrot in W. einen Strom von CO_2 (oder auch H_2S). Erneuter Zusatz von KOH regeneriert die rote Farbe. — 2. Durch fortgesetztes Waschen des Uranrots mit W. Man trocknet (auch nach (1)) bei 100°. — Orangegelb. Eigenschaften siehe unter a). — Gef. 8.70% K, 70.40 U, 3.92 S (ber. 9.20, 70.84, 3.78). KOHLSCHÜTTER.

c) $2K_2O,KHS_2,5UO_3,5H_2O$ (?) — Konnte nicht wasserfrei erhalten werden. Die Analysenzahlen stimmen für U und K merkwürdig gut überein mit denen des Kaliumuranrots von PATERA [S. 1152]. Die Richtigkeit der S-Best. von PATERA wird bezweifelt. Es wird angenommen, daß auch er reines Kaliumuranrot unter Händen hatte. — Darst. und Eigenschaften bei a) und im Original. KOHLSCHÜTTER.

	Berechnet	KOHLSCHÜTTER Gefunden		
K	10.70	10.03	10.50	10.22
U	65.86	65.54	65.48	65.24
S	3.51	3.60		3.67

B. *Kaliumuranylsulfite.* a) $K_2(UO_2)_4(SO_3)_5$. — Der amorphe aus Uranylnitrat-Lsg. mit saurer $KHSO_3$-Lsg. erhaltene Nd. [vgl. c)] wird abgesaugt und als feuchter Kuchen in einem bedecktem Becherglas mit zur Lsg. nicht hinreichender Menge SO_2 unter wiederholtem Umrühren mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt (nach einiger Zeit beginnt der Bodenkörper der gelben Lsg. kristallinisch zu werden), bis ein Tropfen der aufgerührten Fl. sich auf einem Uhrglas nicht mehr milchig trübt, und u. Mk. eine einheitliche Kristallisation kleiner rautenförmiger Tafeln erscheint. Dann wird filtriert, mit alkoh. SO_2 gewaschen, auf Thon und bei 105° getrocknet. Aus dem anfangs dunkelgelben Filtrat scheidet sich eine weitere kleine Menge desselben Körpers ab. Trocknet man nur auf Thon, auch in der Luftleere, so schwankt der Gehalt an H_2O sehr; er mag durchschnittlich 9 bis 10 Mol. betragen. U. Mk. in der Hauptsache kleine Täfelchen mit rhombischen Umriß und gerader Auslöschung nach einer der Kanten. KOHLSCHÜTTER (*Ann.* **311**, (1900) 1).

b) $K_2(UO_2)_3(SO_3)_2$. — 1. Man erwärmt das bei der Darst. von a) erhaltene viel SO_2 enthaltende Filtrat auf dem Wasserbade, bis SO_2 fast völlig vertrieben ist. — 2. Man bringt so viel einer etwa 10%ig. Uranylnitrat- und einer $KHSO_3$-Lsg. zusammen, daß auf 1 Mol. UO_3 4 bis 6 Mol. $KHSO_3$ kommen. Zunächst entsteht kein Nd.; bei schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade färbt sich die Fl. dunkelgelb, und, wenn der größte Teil des freien SO_2 entwichen ist, scheidet sich langsam die Verb. als leicht abzulösende blättrige Kruste an den Gefäßwänden ab. Bei Ggw. von weniger $KHSO_3$ entsteht durch die oxydierende Wrkg. der HNO_3 häufig ein (ähnlich wie die Verb. b) gefärbtes) Uranylsulfat. Enthält lufttrocken wechselnde Mengen H_2O. Ist nach ein- bis zweitägigem Trocknen in der Luftleere wasserfrei. — Dunkelgelbe, äußerst feine, radialstrahlig angeordnete Nädelchen. Zwischen gekreuzten Nicols gerade Auslöschung. KOHLSCHÜTTER. [Im Original stehen, wohl irrtümlich (vgl. die Analysenzahlen) 2 At. O weniger in der Formel. Dasselbe gilt für das NH_4-Salz auf S. 1102].

a)	Berechnet	KOHLSCHÜTTER Gefunden		b)	Berechnet		KOHLSCHÜTTER Gefunden		
K	4.98	5.29	5.24	K	7.18	7.00	7.94	7.38	6.82
U	61.30	61.80	60.66	U	66.30	66.01	66.63	66.64	65.89
S	10.22	10.18	10.00	S	5.89		6.60	5.88	5.92

c) $K_2(UO_2)_2(SO_3)_3$. — Die Darstellungsmethode entspricht vollständig der von Scheller für d) angegebenen. Auch die Eigenschaften stimmen im ganzen überein. Die Verb. bildet sich immer, wenn Alkalibisulfit und UO_3 bei Ggw. von überschüssiger SO_2 aufeinander einwirken. — 1. Zu der auf dem Wasserbade erwärmten Lsg. von $(UO_2)SO_3,4H_2O$ in viel SO_2 wird $KHSO_3$-Lsg. gefügt. Die Fl. trübt sich augenblicklich. Beim Umrühren setzt sich ein kristallinischer Nd. zu Boden, der schnell abgesaugt, auf Thon gebracht und in der Luftleere über H_2SO_4 getrocknet wird. — 2. Wird aus Uranylnitrat-Lsg. durch saure $KHSO_3$-Lsg. gefällt. — 3. Durch Einleiten von SO_2 in eine Lsg. von $K_2(UO_2)(SO_4)_2$ [s. unten]. — Gelbgrün, kristallinisch. [Verhalten gegen SO_2 vgl. bei b).] Konstitution: $KSO_3—UO_2—O—SO—O—UO_2—SO_3K$. Kohlschütter.

	Berechnet	Kohlschütter Gefunden nach (1)	(2)	(3)
K	9.05	9.12	10.05	10.20
U	55.68	55.02	54.96	54.90
S	11.14	11.46	11.64	10.94

d) $K(UO_2)(OH)SO_3,xH_2O$. — Konz. Lsg. von Uranylsulfit scheidet auf Zusatz einer stark sauren Lsg. von K_2SO_3 sofort ein gelbes Pulver ab, das schnell zu filtrieren, zu pressen und neben konz. H_2SO_4 zu trocknen ist. Enthält noch 1 bis 2 Mol. H_2O. Scheller. So entsteht lediglich das Uranylsulfit von Girard [γ^3), S. 1091]. Lienau (*Beitr. z. Kenntn. der Uranylsalze, Dissert., Berlin* (*Leipzig*) **1898**, 40). — Scheint sich nicht in H_2O, sondern nur in wss. schwefliger Säure zu lösen. — Gef. (nach Abzug des H_2O) 8.98% K, 58.81 U, 7.63 S (ber. 9.58, 58.81, 7.84). Scheller. [Vgl. a. das Ammoniumsalz und c).] Kohlschütter [s. unter c)] äußert Zweifel über diese auf die angenommene Formel gut stimmenden Analysen, da er trotz mehrfacher Änderung der Bedingungen nur Verbb. von der Zus. c) erhielt.

e) $K_2(UO_2)(SO_3)_2$. — Wie das NH_4-Salz [S. 1102]. — Größere Kristalle als dieses. Durchsichtige mkr. schräg abgeschnittene Prismen mit gerader Auslöschung. Beim Digerieren mit W. wird $KHSO_3$ abgespalten, und es hinterbleibt b). — Gef. 15.32% K, 47.77 U, 12.65 S (ber. 15.30, 47.06, 12.55). Kohlschütter.

C. *Kaliumuransulfate.* C[1]. *Kaliumuranosulfat.* $K_2U(SO_4)_3,xH_2O$. α) *Mit 1 Mol. H_2O.* — Aus den Lsgg. der Komponenten bei freiwilligem Verdunsten. — Grüne Kristallrinde. Entwickelt noch vor dem Glühen SO_3 und SO_2 unter höherer Oxydation des U. Wl. in Wasser. — Gef. 15.29% K_2O, 44.21 UO_2 (ber. 15.12, 43.56). Rammelsberg.

β) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Durch Zusatz von K_2SO_4 zur H_2SO_4-sauren Lsg. des Uranosulfats und Eindampfen. — Schilfgrüne silberglänzende sehr dünne Schuppen; u. Mk. Täfelchen mit scharfem hexagonalem Umriß. Wird schon von k. W. leicht zu weißem basischen Uranosulfat zers. — Gef. 13.14% K, 37.93 U, 15.53 S (ber. 12.43, 38.25, 15.30). Kohlschütter (*Ber.* **34**, (1901) 3691).

C[2]. *Kaliumuranylsulfate.* a) $K_2(UO_2)(SO_4)_2,2H_2O$. *Monokaliumuranylsulfat.* — Wurde nach (4) auch als Trihydrat erhalten. Oechsner de Coninck. — 1. Man verdampft ein Gemisch von wss. $(UO_2)SO_4$ und K_2SO_4 bis zur Kristallisation und reinigt das Salz durch Umkristallisieren. Arfvedson. Durch Zusammenbringen der Komponenten im richtigen Verhältnis und Verdunstenlassen in der Luftleere. Rimbach; Bürger. — 2. Durch Lösen von b) in H_2SO_4. Rimbach; Bürger. — 3. Man dampft ein Gemisch von 2 Mol. $KHSO_4$ und 1 Mol.

Uranylnitrat mit konz. H_2SO_4 bis zum völligen Vertreiben der HNO_3 ab, löst den Rückstand in heißer konz. H_2SO_4 und kühlt die Lsg. allmählich, zuletzt in einem Kältegemisch, ab. Drenckmann. — 4. Durch Zerreiben von Uranohydroxyd mit stark überschüssigem $KHSO_4$. Oechsner de Coninck (*Bull. Acad. Belg.* **1905**, 50; *C.-B.* **1905** I, 1078). — Zitronengelbe Kristallkörner, Arfvedson, nicht Oktaeder, Berzelius; Kristallwarzen, Peligot, aus mkr. rhombischen Prismen, Drenckmann; luftbeständige Kristallrinden, Ebelmen; grünliche, luftbeständige, stark fluoreszierende Kristalle, zur Messung zu mangelhaft ausgebildet. Rimbach; Bürger. $D._4^{19.1}$ 3.363. Schmidt bei Clarke (*Am. Chem. J.* **5**, (1883) 240). Verliert beim Erhitzen sein H_2O (bei 120° vollständig, Ebelmen) und schmilzt völlig in der Rotglut; nach dem Erkalten erscheint es grünlichgelb, ist jedoch nur höchst wenig (gar nicht, Ebelmen) zers. und noch mit rein gelber Farbe in W. löslich. Berzelius. L. in 9 T. W. von 22°, in 5.1 T. sd. Wasser. Ebelmen. Beim Behandeln mit W.:

t	In 100 T. Lsg. Teile					In der Lsg.
				Gesamtsalzmenge		
	K	UO_2	SO_4	aus der Analyse	aus dem Abdampfrückstand	$K : UO_2 : SO_4$
25°	1.496	5.215		10.38	10.73	1.99 : 1
	1.524	5.176		10.44		2.04 : 1
70.5°		11.65	8.15	23.13	24.73	1 : 1.98

Gegen W. ganz beständig; auch bei mehrfachem Umkristallisieren aus W. unverändert. Rimbach; Bürger. NH_3 oder $(NH_4)_2S$ fällen aus der Lsg. Uransäure, die noch K enthält. Ebelmen. A. löst das Salz nicht, fällt es aus seiner wss. Lsg.; und entzieht der von Arfvedson untersuchten Verb. 20% des Uranylsulfats. Berzelius.

			Ebelmen	Berzelius (α)	Berzelius (β)	Drenckmann (Mittel)
K_2O	94.3	16.32	16.64	15.83	14.60	
UO_3	288	49.80	48.90	52.84	50.84	49.58
$2SO_3$	160	27.66	27.77	27.83	28.20	27.96
$2H_2O$	36	6.22	6.52	3.50	6.50	6.40
$K_2O,UO_3,2SO_3,2H_2O$	578.3	100.00	99.83	100.00	100.14	

Das von Berzelius untersuchte Salz (β) war aus stark saurer Fl. krist., so auch Drenckmanns Salz. [Vgl. oben.] [Siehe ferner b)]. Arfvedson fand im entwässerten Salze 13.26% K_2O, 58.06 UO_3, 28.68 SO_3.

				Rimbach		(γ)
K	13.57	13.63			13.61	13.62
UO_2	46.88	46.98	46.62	46.58	46.87	46.74
SO_4	33.30	32.93	32.70	33.98	33.62	33.50
H_2O	6.25	6.42	7.20	7.08	6.88	7.02
$K_2(UO_2)(SO_4)_2,2H_2O$	100.00	99.96			100.98	100.88

(γ) mehrfach umkristallisiert. Rimbach.

b) $K_4(UO_2)(SO_4)_3,2H_2O$. *Dikaliumuranylsulfat.* — Durch Lösen von $(UO_2)SO_4$ und überschüssigem K_2SO_4, etwa im Mol.-Verhältnis 1 : 3, in h. W. und Auskristallisierenlassen in der Hitze. Aus der Mutterlauge krist. a). — Gegen W. durchaus nicht beständig, im Gegensatz zu a). Befindet sich (wie die Tabelle zeigt) in weiten Grenzen innerhalb des Umwandlungsintervalls [vgl. $K_2(UO_2)Cl_4,2H_2O$]. Verhalten von a) + b) gegen W.:

t	In 100 T. Lsg. Teile			In der Lsg.	Zus. des Bodenkörpers in Mol.-%	
	K	UO_2	SO_4	$K : UO_2 : SO_4$	a)	b)
14.0°	4.19	0.85	5.71	35.75 : 1.00 : 18.88	29	71
50.0°	8.15	6.70	12.37	5.20 : 1.00 : 8.40	76	24
80.0°	8.54	14.29	15.53	4.13 : 1.00 : 3.06	12	88

Die Zers. verläuft so, daß sich die Lsg. an K_2SO_4 anreichert. Im Bodenkörper findet sich daher das Verhältnis $K : UO_2 < 4$. und der Bodenkörper ist ein Gemenge von b) und der im ganzen beobachteten Temp.-Intervalle gegen W. beständigen Verb. a). Mit steigender Temp. ist bei 80° das Ende des Umwandlungsintervalls nicht ganz, doch beinahe erreicht, und man hat das Gleichgewicht $K_4(UO_2)(SO_4)_3 \rightleftarrows K_2(UO_2)(SO_4)_2 + K_2SO_4$, das sich mit steigender Temp. von rechts nach links, mit fallender umgekehrt verschiebt. Die Erscheinung entspricht völlig derjenigen bei den Cadmiumtetrasalzen. Aus der Existenz von b) und seiner mit W. eintretenden Zers. erklären sich vielleicht die Schwierigkeiten, die Berzelius und Peligot bei den Darstt. und Analysen von a) fanden. Zers. sich beim Umkristallisieren aus stark H_2SO_4-haltigen Lsgg. völlig unter Abscheidung von reinem a). Rimbach (a. a. O.; *Ber.* **38**, 1572; *C.-B.* **1905** I, 1554).

			Rimbach		
K	20.84		20.62	20.76	20.72
UO_2	36.06	35.62	35.49	35.91	35.96
SO_4	38.36	38.02	37.53	37.80	37.86
H_2O	4.79	4.70	4.75	4.72	4.72
$K_4(UO_2)(SO_4)_3,2H_2O$	100.05		98.39	99.19	99.26

D. *Kaliumuranylselenit.* $K_2(UO_2)(SeO_3)_2$. — Man trägt Kaliumuranat in erwärmte wss. SeO_2 ein, so lange es noch gelöst wird, engt ein und läßt kristallisieren (Analyse α). Bei Anwendung von sd. Lsg. von SeO_2 bleibt ein Rückstand (Analyse β), der ebenso zusammengesetzt ist wie die aus der schnell filtrierten Fl. sich abscheidenden Kristalle (Analyse γ). — Fahlgelbe Kristallkrusten. Völlig unl. in Wasser. Sendtner (*Verbb. des Urans, Dissert., Erlangen* **1877**, 25).

			Sendtner		
			(α)	(β)	(γ)
2K	278.3	12.96	11.50	10.43	
UO_2	72	45.01	45.93	46.17	45.70
$2SeO_2$	254	42.03	41.50	40.54	40.68
$K_2(UO_2)(SeO_3)_2$	604.3	100.00	98.93	97.14	

E. *Kaliumuranylselenat.* $K_2(UO_2)(SeO_4)_2,2H_2O$. — 1. Eine konz., möglichst wenig freie Säure enthaltende Lsg. von UO_3 in H_2SeO_4 wird mit K_2SeO_4 zusammengebracht, in W. gelöst und zur Kristallisation verdunstet. — 2. Am bequemsten durch so langes Eintragen von Kaliumuranat in etwas erwärmte H_2SeO_4, bis jenes sich nicht mehr löst, und geringes Konzentrieren. — Gelbe luftbeständige körnige Kruste. Ll. in h. W., weniger l. in kaltem. Sendtner (a. a. O. u. *Ann.* **195**, 327; *J. B.* **1879**, 292).

		Sendtner (Mittel aus 3 Analysen)
K	11.6	10.82
UO_2	40.47	41.34
SeO_4	42.64	42.22
H_2O	5.4	
$K_2(UO_2)(SeO_4)_2,2H_2O$	100.11	

IV. Uran, Kalium und Halogene. A. *Uran, Kalium und Fluor.* A¹. *Kaliumuranofluorid.* $KUFl_5$. — Ameisensäure fällt Kaliumuranylfluorid-Lsg. unter gewöhnlichen Verhältnissen oder im Dunklen bei 120° nicht. Im direkten Sonnenlichte scheidet verd., mit Ameisensäure versetzte Kaliumuranylfluorid-Lsg. allmählich fast sämtliches U als Verb. A¹.) ab (gef. 76.8% vom ersteren Salze; ber. 77.27). Ähnlich wirkt Oxalsäure. Dabei entsteht zugleich Uranohydroxyd, das leicht durch Säuren zu trennen ist. — Bei 100° getrocknet: grünes unfühlbares Pulver, dem UFl_4 sehr ähnlich. Schm. auf Platinblech, entwickelt [durch die Feuchtigkeit der Luft] HFl und hinterläßt Kaliumuranat. Beim Erhitzen in einem einseitig geschlossenen Platinrohr entsteht HFl und in geschm. KFl eingebettetes UO_2. Gibt beim Schmelzen mit NaOH Uranooxyd. Beim Erhitzen in trocknem H schmilzt es, entwickelt HFl und hinterläßt eine innen grüne M., die aus KFl, unverändertem Salz und wahrscheinlich Uranosubfluorid [S. 1107] besteht. W. und verd. Säuren lösen nicht, konz. sd. HCl schwierig, konz. H_2SO_4 entwickelt HFl und löst mit grüner Farbe. NH_3 scheidet aus dieser Lsg. Uranohydroxyd ab; das Filtrat hinterläßt beim Verdampfen K_2SO_4. — Gef. 11.0% K, 63.4 U (ber. 10.45, 64.15). Bolton (*Fluorine Compounds of Uranium, Berlin* **1866**, 33; *J. B.* **1866**, 212). [Vgl. a. bei $K_3(UO_2)Fl_5$.]

A². *Kaliumfluorid mit* $UOFl_4$ (?). a) *Allgemeines.* — Die Verbb. b) konnten nicht erhalten werden. Die gerade nach dem Schmelzen erkaltete M. wird schön grün und gibt beim Auslaugen mit W. eine gelbe Lsg. unter Hinterlassung des unl. grünen UFl_4. Bei längerem Schmelzen jedoch verändert sich die grüne Farbe in hellgelb, und die Verb. löst sich dann in W. gänzlich; bei weiterem Erhitzen wird die Schmelze orangegelb und enthält schließlich die kristallisierten Uranate, wie sie durch Einw. des KFl auf U_3O_8 gewonnen werden. Die gelben durch Auslaugen der Schmelze mit W. erhaltenen Lsgg. geben beim Eindampfen die tetragonalen Kristalle des $K_3(UO_2)Fl_5$. Mit diesen ist auch b, γ) identisch. Die Verbb. b) sind in Wirklichkeit wohl nur die bereits bekannten $K_3(UO_2)_2Fl_7,2H_2O$, $K_5(UO_2)_2Fl_9$ und $K_3(UO_2)Fl_5$. Smithells (*J. Chem. Soc.* **43**, (1883) 133).

b) K_4UOFl_8. α) *Wasserfrei.* — Verb. γ) verliert beim Erhitzen ihr H_2O, schm. dann ohne Zers. zu einer gelben fl. M., die beim Erkalten orangegelb und undurchsichtig wird. — Wird in H bei Rotglut orange infolge einer oberflächlichen Veränderung und verliert etwa 1% an Gewicht. Viel weniger l. in KFl enthaltendem W. als in reinem. Ditte (*Compt. rend.* **91**, (1880) 166; *Ann. Chim. Phys.* [6] **1**, (1884) 344).

β) *Mit 1 Mol.* H_2O. — Man löst γ) in schwach saurem, KFl enthaltendem W. und läßt bei 50° bis 55° auskristallisieren. — Gelbe, völlig durchsichtige Kristalle. Ditte.

γ) *Mit 1½ und 3 Mol.* H_2O. — 1. Durch Lösen von U_3O_8 in schm. $KHFl_2$ entsteht nach dem Erkalten eine undurchsichtige gelbe M., die an w. W. reines KFl abgibt unter Zurücklassung eines gelben kristallinischen Pulvers, das, wenn der größte Teil des freien KFl aufgenommen ist, sich seinerseits löst. Die gelbe Fl. setzt beim Erkalten hellgelbe Kristalle ab, die je nach der Temp. der Kristallisation 1½ oder 3 Mol. H_2O enthalten. — 2. Durch Lösen von U_3O_8 in überschüssiger w. HFl, Dekantieren vom ausgefällten UO_2Fl_2, Neutralisieren der klaren Fl. mit KOH und Einengen. Neben KFl scheiden sich schöne gelbe durchsichtige Kristalle mit 1½ oder 3 Mol. H_2O ab. — Gef. 39.14% KFl, 40.47 U, 2.74 O, 13.13 Fl, 4.51 H_2O (ber. für die Verb. mit 3 Mol. H_2O 39.31, 40.60, 2.70, 12.83, 4.56). Ditte.

A³. *Kaliumuranylfluoride. Bzw. Kaliumfluoroxyuranate.* a) $K_3(UO_2)_2Fl_7$, $2H_2O$. — 1. Durch Hinzufügen von KFl zu Uranylnitrat-Lsg. in nicht zur B. eines Nd. hinreichender Menge. — 2. Durch Umkristallisieren von b) oder c) aus W., das etwas $(UO_2)(NO_3)_2$ enthält. — Monoklin prismatisch. $a:b:c = 0.918:1:0.978$; $\beta = 114°0'$. Nur annähernd meßbare Kristalle von a{100}, r{10$\bar{1}$}, d{101}, b{010}, m{110}. $(100):(101) = 31°50'$; $(100):(10\bar{1}) = 64°13'$; $(100):(110) = 40°0'$. [Vgl. a. P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1906**, I, 595).] — D.^{20} 4.108. Fluoresziert sehr deutlich grün. Scheidet sich aus der Lsg. in w. W. bei freiwilliger Ver-

dunstung unverändert ab. — Andere analog zusammengesetzte Doppelfluoride oder Oxyfluoride sind nicht bekannt. Baker (*J. Chem. Soc.* **35**, (1879) 763; *Ann.* **202**, (1880) 234; *J. B.* **1879**, 184).

b) $K_5(UO_2)_2Fl_9$. — Durch Kristallisation von c) aus W. oder aus einer nicht mehr als 13% $KHFl_2$ enthaltenden Lsg. — Triklin. $a:b:c = 0.6222:1:0.568$; $\alpha = 72°38'$; $\beta = 116°23'$; $\gamma = 111°57'$. Meist sechsseitige Täfelchen von vorherrschendem b{010} mit a{100}, c{001}, o{$\bar{1}\bar{1}1$}; seltener prismatisch durch a{100}, b{010}, n{$1\bar{1}0$}, am Ende c{001}, o{$\bar{1}11$}, selten x{$12\bar{2}$} und y{$1\bar{4}2$}. (100) : (010) = *78°45'; (100) : (001) = *65°12'; (010) : (001) = *100°35'; ($\bar{1}11$) : ($\bar{1}00$) = *65°10'; ($\bar{1}11$) : (010) = *80°35'; ($\bar{1}11$) : (001) = 59°30'; ($\bar{1}11$) : ($\bar{1}10$) = 60°28'; ($1\bar{1}0$) : (100) = 33°24'. [Vgl. a. P. Groth (a. a. O., 589).] $D.^{20}$ 4.379. Größere Kristalle zeigen deutliche Fluorescenz. Beim Umkristallisieren unverändert. — Das einzige Doppelfluorid, das analoge Zus. hat, ist $Na_5Zr_2Fl_{13}$. Baker.

a)		Baker			b)		Baker	
K	14.14	13.97		13.86	K	21.49	20.91	20.95
U	57.82			58.53	U	52.73	53.18	53.10
O	7.71				O	7.03		
Fl	15.99	15.10	14.87	15.30	Fl	18.75	18.67	18.20
H_2O	4.34	4.35		4.31				
$K_3(UO_2)_2Fl_7,2H_2O$	100.00				$K_5(UO_2)_2Fl_9$	100.00		

c) $K_3(UO_2)Fl_5$. — 1. Man fügt Si-freies wss. KFl in geringem Überschuß zu wss. $(UO_2)(NO_3)_2$, wäscht den schweren orangegelben kristallinischen Nd. mit k. W. und kristallisiert ihn aus h. W. oder neben konz. H_2SO_4 um. — 2. Man löst frisch gefälltes $K_2U_2O_7$ in HFl und versetzt mit KFl. — 3. Krist. auch bei Zusatz von KFl zu wss. Uranylfluorid. Man trocknet (auch nach (1) und (2)) über konz. H_2SO_4. Bolton. — 4. Aus KFl und α- oder β-UO_2Fl_2: (α) Durch Zusatz der Lsg. von KFl oder $KHFl_2$ zur Lsg. von α-UO_2Fl_2 und gelindes Verdampfen. (β) Durch Schmelzen von U_3O_8 mit $KHFl_2$, Behandeln der Schmelze mit W., Filtrieren der gelben Lsg., Einengen und Verdampfen auf dem Wasserbad. Beim Schmelzen wird HFl frei gemacht, die mit U_3O_8 unter B. von UFl_4 und UO_2Fl_2 reagiert. UFl_4 vereinigt sich anscheinend zunächst mit KFl zu $KUFl_5$, während UO_2Fl_2 mit 3KFl die Verb. c) bildet. Bei weiterem Erhitzen geht $KUFl_5$ in c) über, das bei fortgesetztem Schmelzen die unl. von Fl freie kristallinische Verb. liefert, die auch nach Bolton bei Anwendung von KFl entsteht. Smithells (*J. Chem. Soc.* **43**, (1883) 131). — Entsteht nicht beim Schmelzen von Kaliumuranylsulfat mit NaFl und mit Na_2SO_4 als Flußmittel. Bolton. — Dimorph. [Vgl. a. P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1906**, I, 588).] Kleine gelbe sechsseitige Tafeln, besonders bei freiwilligem Verdunsten der k. Lsg. wohl ausgebildete Zwillingskristalle des monoklinen Systems. $a:b:c = 1.375:1:3.477$; $\beta = 99°40'$. c{001}, m{110} und r{$10\bar{1}$}. (110) : ($\bar{1}10$) = *72°50'; (110) : (001) = *82°14'; ($\bar{1}01$) : (001) = *77°0'; ($10\bar{1}$) : (110) = 56°47'. V. von Lang bei Bolton. Tetragonale Prismen. Smithells. Die Form dieser Verb. wechselt beträchtlich je nach der Darstellungsmethode. Die Kristalle sind immer äußerst klein, haben aber glatte und glänzende Flächen. Tetragonal. $a:c = 1:0.992$. Beobachtete Formen: p{201}, m{100}, o{111}, c{001}. Häufig Durchdringungszwillinge und -Drillinge nach {101}. (201) : (021) = 78°8'; (201) : ($20\bar{1}$) = 53°24'; (111) : ($1\bar{1}1$) = 70°19'. $D.^{20}$ 4.263. Zeigt kaum Fluorescenz. Baker. Schmilzt beim Erhitzen unter teilweiser Zers. zu einer roten Fl., welche gelb erstarrt. Hat dabei die Luft Zutritt, so verliert der Rückstand das Fl und wird zu unschmelzbarem $K_2U_2O_7$. Schm. Na_2CO_3 zers. in Alkaliuranat und -fluorid. Liefert beim Erhitzen in trocknem H-Strom UFl_4, UO_2 und KFl. Konz. H_2SO_4 zers. beim Erwärmen vollständig. — L. in 8 T. W. von 21°. Bolton. In k. W. sehr langsam l., aus h. W. unverändert um-

kristallisierbar. Die Löslichkeit in der Mutterlauge ist sehr unbedeutend und nimmt mit der Menge des darin enthaltenen $KHFl_2$ ab. Kristallisiert unverändert aus einer fast gesättigten Lsg. in $KHFl_2$, sonst entsteht b) [s. dieses]. Baker. Verhält sich bei der Best. der mol. elektrischen Leitfähigkeit wie das Salz einer dreibasischen Uranylfluorwasserstoffsäure, indem die Differenz für die Verdd. von 1024 und 32 l $\Delta = 29.6$ betrug. Durch die Annäherung an 3×10 ergibt dies nach der Ostwald'schen Valenzregel (1887 und 1888) deutlich die Dreiwertigkeit der Säure. Das Anion UO_2Fl_3 enthält offenbar eine größere Anzahl Atome dem Uran koordiniert als der Werner'schen Maximalzahl 6 entspricht. [Vgl. a. $(NH_4)_3(UO_2)Fl_5$ (S. 1110)]. Miolati u. Aloisi (*Atti dei Linc. Rend.* [5] **6**, 376; *J. B.* **1897**, 715). — Die wss. Lsg. rötet Lackmus, wird beim Kochen nicht zers. und greift auch Glas beim Kochen und Eindampfen nicht an. NH_3 scheidet aus ihr $(NH_4)_2U_2O_7$ aus, $BaCl_2$ orangegelbes, bald kristallinisch werdendes Bariumuranylfluorid, Bleiacetat einen orangegelben, in verd. Säuren sll. Nd.; $CaCl_2$ fällt eine weiße unfiltrierbare Gallerte; Oxalsäure oder Ameisensäure erzeugen im direkten Sonnenlicht grünes $KUFl_5$. Die Lsgg. der Salze von Ag, Cu, Fe, Hg, Pt oder Zn fällen nicht. Ammoniumkarbonat zers. beim Kochen nicht. — Unl. in A. oder Ae.; A. fällt das Salz fein verteilt aus der wss. Lsg. Bolton.

	Berechnet von Smithells und von Baker	Bolton (Mittel)	Smithells			Baker
K	24.24	23.90	23.90			23.68
U	49.56	49.86	50.29	49.86	49.96	49.78
O	6.62					
Fl	19.58	19.01	19.20	18.75		19.37
$K_3(UO_2)Fl_5$	100.00					

d) $K_4(UO_2)Fl_6$. — Die von Ditte wie folgt beschriebene Verb. enthält gar kein Fl und ist wahrscheinlich identisch mit $K_2U_2O_7$ nach Zimmermann (S. 1149). Dasselbe gilt für alle Verbb. Dittes von derselben Zus. Smithells. — 1. Man trägt U_3O_8 in geschm. KFl, das durch ein wenig K_2CO_3 alkal. gemacht ist, ein. — 2. Beim Behandeln von U_3O_8 mit geschm. $KHFl_2$, wobei sich alles löst, und Fällen durch Alkalischmachen mit K_2CO_3. — Gelbe durchsichtige sehr glänzende dünne regelmäßige sechsseitige Tafeln. An der Luft selbst bei Rotglut beständig. Wird beim Erhitzen in H unter sehr geringer Gewichtsverminderung oberflächlich tiefgrün. Zerfällt beim Erhitzen mit überschüssigem NH_4Cl in H auf Rotglut in krist. UO_2 und KCl. Unl. in k. und w. W. Ll. in verd. Säuren. Ditte.

		Ditte	
KFl	42.80	42.74	42.77
UO_2	50.17	50.13	50.27
Fl	7.03	7.20	6.95
$4KFl.(UO_2)Fl_2$	100.00	100.07*	99.99*

* [Hier ist im Original zu 100.00 addiert.]

A⁴. *Kaliumfluorperuranat.* $K_4Fl_6U_4O_{15},4H_2O$. *Bzw.* $3(KFl.UO_4).(KFl, UFl_2O_3).4H_2O$. — Durch Einw. von überschüssigem H_2O_2 auf $K_3(UO_2)Fl_5$. Weder ein Überschuß von KFl, noch von H_2O_2 ändert die Zus. des Nd. — Gelbes Pulver. Lordkipanidse (*J. russ. phys. Ges.* **32**, 283; *C.-B.* **1900** II. 525).

B. *Uran, Kalium und Chlor.* a) *Kaliumuranochlorid.* K_2UCl_6. — In einem Rohr aus böhmischem Glas wird an einem Ende UCl_4 durch Einw von Cl auf Urankarbid gebildet, und dieses über gut getrocknetes auf Rotglut erhitztes KCl geleitet, das sich in einer Reihe von Schiffchen befindet. UCl_4 schlägt sich auf dem KCl nieder, die M. schmilzt bald infolge der B. von Doppelchlorid in

dem ersten Schiffchen, und die Rk. dehnt sich allmählich auf die anderen Schiffchen aus. Das Karbid kann durch eine Mischung von Kohle und UO_3 ersetzt werden, wobei die Temp. stark gesteigert und eine Röhre aus schwer schmelzbarem Glase, die durch eine Hülle aus Rauschgold zu schützen ist, verwendet werden muß. — Im Augenblick der B. blaßgrün, an der Luft durch Aufnahme von Feuchtigkeit bald dunkelgrün. Schm. gegen 350° und kann auf Rotglut erhitzt werden, ohne daß es Dämpfe abgibt. Viel weniger veränderlich als UCl_4. Stark hygroskopisch. Die schön grüne Lsg. entsteht unter Erwärmung und reagiert stark sauer. Sie oxydiert sich langsam an der Luft, vollständig erst innerhalb einiger Tage, unter Gelbfärbung; bräunt sich beim Erhitzen wie die des UCl_4, ohne ihre Durchsichtigkeit zu verlieren, und läßt dann ein schwarzes basisches Salz fallen. Beim Verdampfen der wss. Lsg. in der Luftleere über konz. H_2SO_4 tritt Zers. unter Freiwerden von HCl ein; es hinterbleibt, auch bei Ggw. von überschüssigem UCl_4, kristallinisches KCl und ein grünes nicht kristallisierbares in W. l. Uranooxychlorid. A. zers. ebenfalls und gibt eine grüne Lsg., die bald (sehr viel schneller als die wss.), schnell im direkten Sonnenlicht, durch Oxydation braun wird. Fast unl. in Ae. Sll. in Essigsäure. Aloy (*Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 264; *Recherches sur l'Uranium et ses composés, Thèse* **21**, *Toulouse* (*Paris*) **1901**, 15).

	Berechnet	Aloy Gefunden	
U	45.1	44.1	44.8
Cl	40.1	40.0	40.2

1.022 bzw. 0.728 g KCl verbrauchten bei der B. 2.490 bzw. 1.843 g UCl_4 (ber. 2.514 bzw. 1.877). Aloy.

b) *Kaliumuranylchlorid.* $K_2(UO_2)Cl_4$. α) *Wasserfrei.* — Durch Einw. der Dämpfe von UO_2Cl_2 auf KCl, entsprechend der Darst. von a). Es wird zunächst durch Einw. von reinem trocknen Cl auf UO_2 bei Rotglut UO_2Cl_2 gebildet, das durch das Cl über erhitztes KCl geführt wird: Man bringt in ein schwer schmelzbares Glasrohr nicht pyrophorisches UO_2, dahinter (in mehreren Schiffchen) gut getrocknetes KCl, leitet reines und trocknes Cl ein, erhitzt, sobald die Luft völlig verdrängt ist, zunächst KCl, dann UO_2 auf Rotglut und erhöht, sobald die durch Gelbfärbung erkennbare Umwandlung von UO_2 in UO_2Cl_2 vollständig ist, die Temp. Da UO_2Cl_2 wenig flüchtig ist, muß man einen ziemlich beträchtlichen Überschuß von UO_2 verwenden. — Goldgelb. Schmilzt bei Rotglut ohne Entw. von Dämpfen. Ll. in W., zll. in verd. Alkohol. J. Aloy (*Bull. soc. chim.* [3] **25**, 153; *C.-B.* **1901** I, 608; *Thèse*, 28).

	Berechnet	Aloy Gefunden		
U	48.7	48.9	48.2	
Cl	28.9	28.3	29.0	28.7

0.622 bzw. 1.301 g KCl verbrauchten bei der B. 1.38 bzw. 2.80 g UO_2Cl_2 (ber. 1.4 bzw. 2.9). Aloy.

β) *Mit 2 Mol. H_2O.* — 1. Aus den Komponenten bei Überschuß von KCl, Peligot, bei Ggw. von mindestens 15% HCl, Berzelius (*Pogg.* **1**, (1824) 366), in mittlerer Temp. bei Überschuß an UO_2Cl_2 [s. a. Eigenschaften.] Rimbach (*Ber.* **37**, 461; *C.-B.* **1904** I, 860); Bürger (*Dissert., Bonn* **1904**, 20). Nur bei vorwaltendem KCl kristallisiert die Verb. leicht, aber neben KCl, von dem die kleinen Kristalle durch Auslesen nur mühsam zu trennen sind. Arfvedson. — 2. Wird leichter rein erhalten aus der Lsg. von Kaliumuranat in viel überschüssiger HCl. Peligot. — Grünlichgelbe breite Tafeln. Peligot. Triklin pinakoidal. $a : b : c = 0.607 : 1 : 0.560$. $\alpha = 80°41'$; $\beta = 77°42'$; $\gamma = 91°18'$. Sechsseitige Tafeln oder Prismen nach der a-Achse. Beobachtete Formen: c{001}, o{111},

$\omega\{1\bar{1}\bar{1}\}$, m{110}, $\mu\{1\bar{1}0\}$, b{010}, q{021}. (110) : (010) = 60°28′; (1$\bar{1}$0) : (0$\bar{1}$0) = 61°33′; (1$\bar{1}$0) : (001) = 83°48′; (010) : (001) = 99°15′; (012) : (001) = 55°21′; (111) : (001) = *60°15′; ($\bar{1}$11) : (001) = *46°55′; (111) : (010) = 81°0′; ($\bar{1}$11) : (010) = *75°20′; ($\bar{1}$11) : (012) = 46°17′; (111) : ($\bar{1}$10) = 66°33′. Rammelsberg (*Handb. kryst. Chem., Berlin* **1855**, 215); De la Provostaye (*Ann. Chim. Phys.* [3] **6**, (1842) 165). Absorptionsspektrum sehr ähnlich dem rhombischer Kristalle. H. Becquerel (*Ann. Chim. Phys.* [6] **14**, (1888) 170). S. a. P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1906**, I, 594). Verliert beim Erwärmen das H_2O, Arfvedson, doch entweicht schon wenig über 100° auch HCl. Peligot. Schm. bei anfangendem Glühen unter Entw. von Cl, Arfvedson, und hinterläßt glänzende Blätter von UO_2, in geschm. KCl eingebettet. Peligot. Zers. sich beim Erhitzen mit Kalium unter heftiger Feuererscheinung in UO_2 und KCl. Berzelius. Beim Glühen in H entwickelt es unter Aufwallen HCl, wird dunkel und undurchsichtig, ohne sich, selbst bei mehrstündiger Einw. des H, völlig zu zers., sodaß Behandlung des Rückstandes mit W. zwar UO_2 hinterläßt, jedoch neben KCl ziemlich viel UCl_4 löst. Arfvedson. Sll. in Wasser. Peligot. Lösungswärme (für 1 Mol. auf 1000 bis 2500 Mol. H_2O bei 18° bis 20° für 528 g im Mittel) +2 Kal. Aloy (*Compt. rend.* **122**, (1896) 1541; *J. B.* **1897**, 898). Die Lsg. liefert beim Verdampfen Kristalle von KCl, während UO_2Cl_2 gelöst bleibt. Peligot. Befindet sich also bei mittlerer Temp. im Umwandlungsintervall; wird bei niederer Temp. zers. unter Anreicherung der gesättigten Lsg. an UO_2Cl_2. Über 60° unzersetzt l. in W. Die Ermittelung der Zus. der „inkongruent gesättigten" Lsg. hat einen Weg gegeben, auch bei mittlerer Temp. zu dem Doppelsalz zu gelangen, wenn nämlich die Lsg. den die Zers. hindernden Bestandteil (UO_2Cl_2) im Überschuß enthält. Wie überschüssiges UO_2Cl_2 wirkt [s. oben] ein Gehalt von mindestens 15% HCl. Behandlung mit W.:

Temp.	In 100 T. Lsg. Teile			In der Lsg.
	K	UO_2	Cl	K : UO_2 : Cl
0.8°	3.86	38.57	13.59	0.69 : 1 : 2.69
14.9°		33.71	13.51	1.06 : 1 : 3.06
17.5°	5.27	37.36	14.50	0.96 : 1 : 2.96
25.0°		35.01	15.26	1.33 : 1 : 3.33
41.5°	7.39	35.27	15.92	1.44 : 1 : 3.44
50.0°		34.18	16.56	1.71 : 1 : 3.71
60.0°	9.14	34.19	17.25	1.85 : 1 : 3.85
71.5°	9.28	33.55	17.44	1.96 : 1 : 3.96
78.5°	9.95	35.26	18.24	1.95 : 1 : 3.95

Rimbach; Bürger. Die Lsg. wird durch Ameisensäure und Oxalsäure im direkten Sonnenlicht oder bei 120° nicht zerlegt. Bolton.

	Berechnet von Rimbach	Berzelius	Peligot (Mittel)	Rimbach		
K	14.87	14.42	13.95	14.91	14.85	14.93
UO_2	51.44	52.60	50.47	51.73	51.37	51.32
Cl	26.89	26.55	26.75	26.79	26.77	26.76
H_2O	6.80		7.30			
$K_2(UO_2)Cl_4,2H_2O$	100.00		98.47			

Die 52.60% UO_2 bei Berzelius sind ber. aus den von ihm gef. 55.65% UO_3. S. M. Jörgensen (ds. Handb., 6. Aufl., II, **2**, 418).

C. *Uran, Kalium und Brom.* a) *Kaliumuranobromid.* K_2UBr_6. — Aus KBr und UBr_4: Man leitet durch einen Strom von CO_2 Dämpfe von Br zunächst über ein trocknes Gemenge gleicher Teile von U_3O_8 und Kohle, dann über KBr (in zwei oder drei Schiffchen) in einem rotglühenden Porzellanrohr. Urankarbid ist nicht verwendbar, weil es das CO_2 zers. Die Darst. ist wegen der leichten Flüchtigkeit des UBr_4 viel schwieriger als die von K_2UCl_6 [S. 1159]. — Dunkler grün als K_2UCl_6. Schmelzbar. Sll. in W. Die saure Lsg. scheidet beim

Konzentrieren nicht das Doppelsalz ab. [Vgl. a. K_2UCl_6 (S. 1159).] Aloy (*Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 264; *Thèse*, 21).

	Berechnet	Aloy Gefunden	
U	30.0	29.7	29.2
Br	60.1	59.4	60.5

0.404 bzw. 1.004 g KBr verbrauchten bei der B. 0.98 bzw. 2.17 g UBr_4 (ber. 0.96 bzw. 2.3). Aloy.

b) *Kaliumuranylbromid.* $K_2(UO_2)Br_4,2H_2O$. — Aus der auf dem Wasserbade eingeengten Lsg. des $K_2U_2O_7$ in wss. HBr nur bei Überschuß an HBr. — Gelbbraune zerfließliche rhombische Tafeln. Hinterläßt beim Glühen [bei Luftabschluß] glänzende schwarze Flitter von UO_2 [nebst KBr]. Sll. in W., daraus nicht wieder kristallisierbar. — Gef. 10.53% K, 38.84 UO_2, 44.28 Br (ber. 11.09, 38.50, 45.31). Sendtner (*Ann.* **195**, 325; *J. B.* **1879**, 292).

V. Uran, Kalium und Phosphor. A. *Kaliumuranophosphate.* a) *Allgemeines und Produkte von unbestimmter Zusammensetzung.* — UO_2 ist kaum l. in geschm. K_3PO_4. Mit W. gibt die M. eine bräunliche Lsg. — Beim Schmelzen von $K_2U(PO_4)_2$ mit dem gleichen Gew. Kaliumphosphat bei Ggw. eines Überschusses von KCl entsteht $6K_2O,3UO_2$, $4P_2O_5$ [siehe d)]. Mit dem doppelten Gew. Kaliumphosphat erhält man neben UO_2 bläulichweiße Blättchen, die in wss. Lsg. nach einiger Zeit UO_2 abscheiden. Säuren geben mit der braunen Lsg. einen grünlichen Nd. An feuchter Luft verwandeln sich die Blättchen langsam in gelbes Uranylphosphat. Einige sehr veränderte gaben bei der Analyse 30.9% K_2O, 46.8 UO_2, 20.2 P_2O_5, zusammen 97.9%. A. Colani.

b) $K_2O,4UO_2,3P_2O_5$. *Bzw.* $KU_2(PO_4)_3$. — Durch Erhitzen eines Gemisches von K_2UCl_6 mit der ber. Menge $K_4P_2O_7$ und einem Überschuß von KCl als Flußmittel bis zur Verdampfung des letzteren. Um so größere Beimengungen weißlichen Uranylpyrophosphats, je niedriger die Temp. — Schöne grünschwarze Kristalle. A. Colani (*Ann. Chim. Phys.* [8] **12**, (1907) 59).

			A. Colani	
K_2O	5.8		6.0	
UO_2	67.6	66.7	66.9	68.5
P_2O_5	26.4	28.0	26.4	27.0
$K_2O,4UO_2,3P_2O_5$	99.8		99.3	

Das zuletzt analysierte Prod. wurde mit großem Überschuß an K_2UCl_6 dargestellt. Colani.

c) K_2O,UO_2,P_2O_5. *Bzw.* $K_2U(PO_4)_2$. — Durch Schmelzen von stark überschüssigem UO_2 mit Kaliummetaphosphat und dem doppelten Gew. des letzteren an KCl. — Grüne Kristalle. Colani. Rhombisch. $a:b:c = 0.3711:1:0.3902$. Kombination von m{110} und q{011}. $(110):(1\bar{1}0) = *40°43'$; $(110):(011) = *82°44'$; $(110):(0\bar{1}1) = 97°16'$. A. de Schulten bei Colani. [Vgl. a. P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1904**, II, 848).] Ll. in HNO_3 zu einer grünen Fl., die beim Erhitzen oder bei gewöhnlicher Temp. nach einiger Zeit gelb wird unter Entw. nitroser Dämpfe. L. in konz. HCl mit gelber Farbe. Mit W. gibt letztere Lsg. einen sehr gelatinösen Nd. von Uranophosphat. Diese Eigenschaften sind allen in Säuren l. Doppelphosphaten gemeinsam. A. Colani. [Vgl. a. bei $2UO_2,P_2O_5$ [S. 1124) und bei a).]

d) $6K_2O,3UO_2,4P_2O_5$. *Bzw.* $K_{12}U_3(PO_4)_8$. — Wie b) unter Anwendung von $K_4P_2O_7$. Zusatz von 1 bis 2 T. KCl ist anzuraten, aber nicht notwendig. — Schön grüne durchscheinende Lamellen. Selten bestimmte, manchmal ein wenig verlängerte hexagonale Konturen. L. in Säuren. A. Colani. [Vgl. a. bei a).]

c)		A. Colani		d)		A. Colani
K_2O	18.5	17.5	17.4	K_2O	28.9	29.2
UO_2	53.5	53.1		UO_2	41.8	41.5
P_2O_5	27.9	28.4	28.4	P_2O_5	29.1	28.6
K_2O,UO_2,P_2O_5	99.9	99.0		$6K_2O,3UO_2,4P_2O_5$	99.8	99.3

B. *Kaliumuranylphosphate.* a) *Allgemeines.* — Beim Erhitzen von Uranylphosphat mit überschüssigem K_2SO_4 entstehen je nach der Temp. Kaliumuranylphosphat, ein kristallisiertes Oxyd und ein höheres Oxyd, das sich mit dem frei gewordenen Alkali zu einem Uranat verbindet. Grandeau (*Compt. rend.* **100**, (1885) 1134).

b) $K_2O,2UO_3,P_2O_5$. *Bzw.* $K(UO_2)PO_4$. α) *Wasserfrei.* — Durch Zusammenschmelzen von UO_3 mit $K_4P_2O_7$. — Rhombische stark doppelbrechende Kristalle. Ouvrard (*Compt. rend.* **110**, 1336; *J. B.* **1890**, 497). Gelbes Pulver von der Farbe des sublimierten Schwefels. Außerordentlich kleine Kristalle; bald tafelförmig, bald länglich, mehr oder minder unregelmäßig. Grandeau (*Ann. Chim. Phys.* [6] **8**, (1886) 223).

β) *Mit 6 Mol. H_2O. Bzw.* $K(UO_2)PO_4.3H_2O$. — Darst. und Eigenschaften wie beim Ammoniumsalz. Man trocknet an der Luft. H. Lienau (*Beiträge z. Kenntnis der Uranylsalze, Dissert., Berlin* (*Leipzig*) **1898**, 24).

α)		Grandeau		β)		Lienau	
K_2O	11.60	11.56	11.60	K_2O	10.11	10.49	10.55
UO_3	70.93			UO_3	63.23	63.28	63.19
P_2O_5	17.47	17.65	17.23	P_2O_5	15.59	15.64	15.65
				H_2O	11.07		
$K_2O,2UO_3,P_2O_5$	100.00			$K_2O,2UO_3,P_2O_5,6H_2O$	100.00		

c) K_2O,UO_3,P_2O_5. *Bzw.* $K_2(UO_2)P_2O_7$. *Kaliumuranylpyrophosphat.* — Durch Zusammenschmelzen von UO_3 mit KPO_3. — Rhombische, gelbe, dichroitische, durchsichtige, stark doppelbrechende Prismen, welche bei Anwendung von KCl eine beinahe meßbare Größe erreichen. $D.^{20}$ 4.2. Ouvrard.

d) $2K_2O,UO_3,P_2O_5$. *Bzw.* $K_4(UO_2)(PO_4)_2$. — Durch Zusammenschmelzen von UO_3 mit K_3PO_4. — Dicke gelbe Prismen. Ouvrard.

VI. Uran, Kalium und Kohlenstoff. A. *Kaliumuranylkarbonat.* $K_4(UO_2)(CO_3)_3$. — 1. Die durch KOH oder K_2CO_3 gefällte Uransäure (oder Kaliumuranat, J. Aloy (*Rech. sur l'U et ses composés, Thèse* **21**, *Toulouse* (*Paris*) **1901**, 35)) löst sich in wss. Kaliumkarbonat (nicht in K_2CO_3, Ebelmen, in $KHCO_3$, Aloy), besonders in $KHCO_3$, zu einer gelben Fl., aus welcher sich die Verb. abscheidet. Chevreul. Die durch Abdampfen der hellgelben Lsg. in $KHCO_3$ erhaltene Rinde wird durch Umkristallisieren gereinigt. Ebelmen. — 2. Man fällt die möglichst neutrale Lsg. eines Uranylsalzes, am besten von $(UO_2)(C_2H_3O_2)_2$, durch einen kleinen Überschuß von KCN, löst den Nd. sogleich in der Lsg. einer gerade hinreichenden Menge von K_2CO_3 [sonst krist. später die Lsg. schlecht) und konzentriert. Aloy. — 3. Aus B.) an der Luft. Aloy. — Nach (1) zitronengelbe Kristalle oder Kristallrinden. Ebelmen, die so klein sind, daß sie selbst u. Mk. nicht untersucht werden können. Aloy. Nach (2) hexagonale, meist bipyramidale Prismen. An trockner Luft beständig. Aloy. Verliert bei 300° CO_2 und färbt sich durch B. von Kaliumuranat pomeranzengelb. Ebelmen. Hinterläßt nach dem Glühen ein ziegelrotes Gemenge von $K_2U_2O_7$ und K_2CO_3. Berzelius. Löst sich unzers. in 13,5 T. W. von 15°, mehr in warmem, mit zitronengelber Farbe. Sd. W. löst, wenn es nicht etwas KOH enthält, unter teilweiser Zers. und Fällung von Kaliumuranat. Dieses fällt auch aus der k. stark verd. Lsg., die kein überschüssiges Kaliumkarbonat

enthält, nach einiger Zeit nieder. KOH fällt aus der Lsg. sämtliches UO_3, auch wenn viel überschüssiges Kaliumkarbonat vorhanden ist, als Kaliumuranat. Nicht überschüssige Säuren geben denselben hellgelben Nd., den wenig Kaliumkarbonat in einem Uranylsalze erzeugt. EBELMEN. Zl. in wss. K_2CO_3. ALOY. Unl. in Alkohol. EBELMEN.

			EBELMEN		Berechnet	ALOY Gefunden	
$2K_2O$	94.3	31.01	31.12				
UO_3	288	47.31	47.13	K	25.6	25.2	25.5
$3CO_2$	132	21.68	21.83	U	39.4	39.5	39.3
(H_2O			0.40)	CO_2	21.8	21.0	21.7
$2K_2O,UO_3,3CO_2$	514.3	100.00	100.48				

B. *Kaliumuranylcyanid.* $K_2(UO_2)(CN)_4$. — Man fügt in Lsg. KCN zu $(UO_2)(NO_3)_2$, bis der größte Teil des Nd. wieder gelöst ist, filtriert und scheidet durch Zusatz eines großen Überschusses von festem KCN die Verb. aus. Man wäscht mit verd. KCN-Lsg., saugt schnell ab und trocknet über KOH in der Luftleere. — Blaßgelber Nd. von mkr. prismatischen Kristallen. Absorbiert CO_2 aus der Luft unter B. eines krist. Doppelkarbonats. L. in W.; wl. in Ggw. eines großen Überschusses an KCN [vgl. Darst.]. Die Lsg. ist sehr unbeständig; sie entwickelt an der Luft HCN, viel schneller beim Konzentrieren in der Wärme oder Luftleere. Sie fällt die meisten Metallsalz-Lsgg.; gibt besonders mit Uranylsalzen einen Nd. von reinem $UO_2(CN)_2$; wird durch vorsichtigen Zusatz von verd. Säuren zers. unter Abscheidung von $UO_2(CN)_2$. J. ALOY (*Thèse*, 32).

	Berechnet		ALOY Gefunden	
U	52.8	51.1	53.5	51.7
CN	22.9	25.0	25.2	

C. *Kaliumuranylacetat.* $K(UO_2)(C_2H_3O_2)_3,xH_2O$. α) *Mit* $^1/_2$ *Mol.* H_2O. — Aus reinem $(UO_2)(C_2H_3O_2)_2$ [S. 1134] und $KC_2H_3O_2$. — Aussehen wie β). D.^{15} (in Benzol bestimmt) 2.396. An der Luft nicht verändert. Eine 1 %ige Lsg. verändert sich beim längeren Stehen am Licht nicht. ZEHENTER (*Monatsh.* **21**, (1900) 235).

	Berechnet	ZEHENTER Gefunden	
K	7.88	8.06	
U	48.21	48.47	
C	15.50		14.35
H	1.83		1.96
H_2O	1.81	1.68	1.44

β) *Mit 1 Mol.* H_2O. — 1. Wie das NH_4-Salz. WERTHEIM (*J. prakt. Chem.* **29**, (1843) 223); RAMMELSBERG (*Ber. Berl. Akad.* **1884**, 859; *Wied. Ann.* **24**, (1885) 293). — 2. Durch Fällen von Uranylnitrat-Lsg. mit KOH und Lösen des Nd. in Essigsäure. RAMMELSBERG. — Gelbe quadratische Säulen. WERTHEIM. Tetragonal. a : c = 1 : 1.2831. Beobachtete Formen: m{110}, o{111}, i{112} untergeordnet, selten e{102}, d{101}. (111):(110) = *28°52′; (111):(1$\bar{1}$1) = 76°32′; (112):(111) = 18°55′; (112):(1$\bar{1}$2) = 56°44′; (101):(011) = 75°52′; (101):(10$\bar{1}$) = 67°48′; (102):(10$\bar{2}$) = 114°38′; (102):(012) = 44°54′. Spaltbarkeit nach m sehr vollkommen, nach c unvollkommen. SCHABUS (*Best. der Krystallgest., Wien* **1855**, 20). RAMMELSBERG. [Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1910**. III, 79).] Verliert bei 275° das H_2O und wird gelbrot. Hinterläßt beim Glühen an der Luft Kaliumuranat. Ll. in k. W. Die Lsg. zers. sich beim Kochen unter Abscheidung von etwas UO_3, WERTHEIM von Kaliumuranat. RAMMELSBERG.

			Wertheim
K_2O	94.4	9.32	9.22
$2UO_3$	576	56.89	56.27
$3C_4H_6O_3$	306	30.23	30.00
$2H_2O$	36	3.56	3.74
$K_2O,2UO_3,3C_4H_6O_3,2H_2O$	1012.4	100.00	99.23

			Rammelsberg			
K	39	7.70	7.68	7.83	7.61	7.69
U	240	47.43	47.58	47.87	47.42	47.06
2O	32	6.31				
$3C_2H_3O_2$	177	35.00				
H_2O	18	3.56		2.80	3.74	
$K(UO_2)(C_2H_3O_2)_3,H_2O$	506	100.00				

D. *Kaliumuranoxalate.* D[1]. *Kaliumuranooxalate.* — Die Verbb. a) bis e) werden auch als Komplexsalze der Uranooxalsäure [S. 1137] aufgefaßt.

a) $K_2O,2UO_2,4C_2O_3,7H_2O$. — Durch Digerieren von Uranooxalat mit konz. Lsg. von K_2SO_4 oder KCl nach längerem Stehen. — Zeisiggrün, mikrokristallinisch. Rossi (*Beitr. zur Kenntnis des vierwert. U, Dissert., München* **1902**, 54).

	Berechnet	Rossi Gefunden	
K	7.42	7.44	7.46
U	45.58	45.65	45.56
C	9.13	9.28	9.25 9.33
H_2O	11.99	11.72	

b) $K_2O,2UO_2,5C_2O_3,xH_2O$. *Bzw.* $K_2U_2(C_2O_4)_5,xH_2O$. *Oder Kaliumpentaoxalodiuranat.* α) *Mit 8 Mol.* H_2O. — 1. Aus c) durch Kochen mit Wasser. — 2. Durch tropfenweisen Zusatz von so viel verd. HCl zur stark verd. Lsg. von d), daß diese noch schwarz gefärbt bleibt. — Graugrünes kristallinisches Pulver; u. Mk. gut ausgebildete (rhombische?) Prismen mit zahlreichen staurolithförmigen Durchkreuzungszwillingen. Ob die Verb. als K-Salz der zugehörigen Säure zu betrachten ist, erscheint fraglich, da sich beide nicht ineinander überführen lassen. Durch Einw. von verd. HCl entsteht aus beiden $U(C_2O_4)_2,6H_2O$. Kohlschütter (*Ber.* **34**, (1901) 3619); Rossi (a. a. O., 48).

	Berechnet von Kohlschütter	Rossi	Kohlschütter Gefunden	Rossi
K	6.83	6.84	7.18	6.85
U	42.03	41.99	42.26	42.03
C	10.50	10.52	10.41	10.57

β) *Mit* $8\,^1/_2$ *Mol.* H_2O. — 1. Fällen einer angesäuerten Lsg. von HCl mit Oxalsäure bei Ggw. von K-Salzen. — 2. Fällen von UCl_4 oder $U(SO_4)_2$ mit KHC_2O_4. — Pulverig. Stark polychroitisch. Manchmal olivengrüne Pyramiden. Orloff (*J. russ. phys. Ges.* **34**, 375; *J. B.* **1902**, 636; *C.-B.* **1902** II, 99).

c) $3K_2O,2UO_2,7C_2O_3,8H_2O$. *Bzw.* $K_6U_2(C_2O_4)_7,8H_2O$. *Kaliumdiuranoheptaoxalat.* — Eindunsten einer verd. Lsg. von überschüssigem Uranooxalat und von Kaliumoxalat in der Luftleere. — Aggregate großer grüner, zentral vereinigter Prismen. Nach Slavik [bei Rossi] monoklin prismatisch; $a:b:c = 1.5880:1:1.3332$; $\beta = 94°57'$. Stark gestreifte Prismen nach der b-Achse von a{100}, r{10$\bar{1}$}, c{001}, am Ende m{110}. (100) : (001) = *85°3′; (110) : (100) = *57°42′; ($\bar{1}$01) : (001) = *68°37′; (110) : (001) = 87°22′. Vollkommen spaltbar nach c. Negative Doppelbrechung; Ebene der optischen Achse b. Nicht sehr starker Dichroismus. [Vgl. a. P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1910**, III, 183).] Beim Kochen mit W. tritt

Abspaltung von Kaliumoxalat ein unter B. von b, α). Kohlschütter; Rossi (a. a. O., 43).

	Berechnet von Kohlschütter	Kohlschütter Gefunden	Rossi Gefunden
K	15.88	15.37	16.04
U	32.56	32.44	32.27
C	11.40	11.39	11.11

d) $2K_2O,UO_2,4C_2O_3,xH_2O$. *Kaliumuranotetraoxalat.* α) *Mit 5 Mol. H_2O. Bzw.* [später bevorzugt] $K_8U_2(C_2O_4)_8.10H_2O$. — Wird $U(C_2O_4)_2,6H_2O$ mit einer Lsg. von $K_2C_2O_4$ erwärmt, so entsteht eine dichroitische Lsg., bei dicker Schicht und starker Konz. moosgrün, verd. und in dünner Schicht rötlich. Im Vergleich mit anderen Uranosalz-Lsgg. merkwürdig beständig; kann tagelang an der Luft stehen, ohne sich zu verändern. Beim Eindampfen oder Eindunsten an der Luft erleidet sie jedoch bald Oxydation. [Vgl. aber unten.] In der Luftleere werden zwar rhombische, ebenfalls dichroitische Kristalle erhalten, die jedoch unrein sind. Die Verb. wird durch Fällung mit A. erhalten, wenn das Uranooxalat mit zur Lsg. nicht hinreichender Menge $K_2C_2O_4$ behandelt wird. Kohlschütter u. Rossi (*Ber.* **34**, 1472; *C.-B.* **1901** II, 190). Rossi (a. a. O., 33). Durch Lösen von 5 g Uranooxalat in einer 4 g Kaliumoxalat enthaltenden Lsg. und Stehenlassen. Übersättigungserscheinungen in hohem Maße: Läßt sich häufig bis fast zur Syrupskonsistenz eindampfen, ohne daß Abscheidung eintritt. Beim Stehen in einer lose bedeckten Schale beginnt jedoch Kristallisation bei sehr viel geringerer Konz. Kohlschütter. — Feinkristallinisch, nur schwach gefärbt. Nach Slavik [bei Rossi] monoklin prismatisch; $a:b:c = 1.794:1:1.939$; $\beta = 98°17'$. Rosettenartig zusammengehäufte Tafeln der Kombination c{001} (vorherrschend) mit d{10$\bar{1}$}, o{111}, ω{11$\bar{1}$}. ($\bar{1}$01) : (001) = *51°42½'; (111) : (001) = *62°14'; (11$\bar{1}$) : (10$\bar{1}$) = *54°37'; ($\bar{1}$11) : (001) = 68°58'. Vollkommen spaltbar nach c. Ebene der optischen Achsen senkrecht zu b und schief zu c im spitzen Winkel β. Auf c Schwingungen parallel der b-Achse (größere Fortpflanzungsgeschwindigkeit) dunkelgrün, senkrecht dazu olivengrün und heller. [Vgl. a. P. Groth (a. a. O., 182).] Gibt mit W. leicht eine intensiv dichroitische Lsg. Kohlschütter u. Rossi; Kohlschütter. Die grünrot fluoreszierende Lsg. oxydiert sich (entgegen früheren Angaben [vgl. oben]) beim Eindampfen nicht. Kohlschütter. Aus dem Verhalten der Lsg. gegen Erdalkalichloride und Säuren geht hervor, daß die Verb. als Salz einer Uranooxalsäure $U(OOC{\cdot}COOH)_4$, zu formulieren ist. Mit $BaCl_2$ entsteht das entsprechende Ba-Salz, mit $CaCl_2$ und $SrCl_2$ verschiedene (noch nicht genauer untersuchte [vgl. jedoch das K-Sr-Salz und das K-Ca-Salz nach Rossi]) gut kristallisierte Verbb. Kohlschütter u. Rossi. — Existiert entgegen der Regel von Potilizin, die besagt, daß Verbb., die übersättigte wss. Lsgg. bilden, in mehr als einer Hydratform erscheinen, nur in dieser einen. Kohlschütter.

	Kohlschütter u. Rossi Berechnet	Kohlschütter u. Rossi Gefunden		Rossi Berechnet	Rossi Gefunden		Kohlschütter Berechnet	Kohlschütter Gefunden
K_2O	22.46	23.03	K	18.63	18.52	19.09	K 18.60	18.46
UO_2	32.38	31.91	U	28.60	28.88	28.15	U 28.65	28.83
C_2O_3	34.41	35.05	C	11.46	11.74	11.68	C 11.45	11.18
			H_2O	10.75	10.31			

β) *Mit 6 Mol. H_2O.* — Darst. und Eigenschaften: N. Orloff (*J. russ. physik. Ges.* **34**, (1902) 375). Identisch mit α). Keine komplexe Verb. Orloff (*J. russ. phys. Ges.* **34**, 381; *C.-B.* **1902** II, 100).

e) $2K_2O,UO_2,12C_2O_3,20H_2O$ [?]. — Kocht man frisch gefälltes Uranohydroxyd mit wss. KHC_2O_4, so verwandelt es sich, während nur sehr wenig mit grüner Farbe gelöst wird, in die graue Verb., die über konz. H_2SO_4 getrocknet wird. — Färbt sich beim Erhitzen in einer Retorte erst braun,

dann schwarz und hinterläßt nach Entweichen von 13.08% H_2O ein Gemenge von UO_2 und K_2CO_3, das 49.60% der Verb. an UO_2 und 7.10% an K_2O enthält. Rammelsberg (*Pogg.* **59**, (1843) 20).

D[2]. *Kaliumuranyloxalate.* a) $K_2(UO_2)_2(C_2O_4)_3,xH_2O$. α) *Mit 3½ Mol. H_2O.* — Absättigen der sd. Lsg. von KHC_2O_4 mit UO_3, Abfiltrieren von überschüssigem UO_3, Eindampfen auf dem Wasserbade bis zu beginnender Kristallisation und Erkaltenlassen. — Gelbe monokline Kristalle, ausgesprochene Neigung zu Zwillingsbildungen. Lienau (*Beiträge zur Kenntnis der Uranylsalze, Dissert., Berlin (Leipzig)* **1898**, 45).

		Lienau	
K_2O	9.95	10.19	10.03
UO_3	60.65	60.24	60.24
C_2O_3	22.79	22.85	22.78
H_2O	6.60		
$K_2O,2UO_3,3C_2O_3,3½H_2O$	99.99		

β) *Mit 4 Mol. H_2O.* — Aus KHC_2O_4 mit überschüssigem Uranyloxalat. [vgl. c)]. Man kristallisiert um und trocknet im Exsikkator. Lienau (a. a. O., 48) und Lienau bei Rosenheim (*Z. anorg. Chem.* **20**, (1899) 284). — Wird in wss. Lsg., in beschleunigtem Maße bei der Elektrolyse, zers. unter Abscheidung von grünem $(UO_2)C_2O_4$, sodaß ein Doppelsalz von Kaliumuranyloxalat mit Uranyloxalat vorliegt. Lienau (a. a. O., 61).

			Lienau und Lienau bei Rosenheim			
K_2O	94	9.85	10.03	10.11	9.98	
$2UO_3$	574.8	60.08	60.24	60.23	60.31	
$3C_2O_3$	216	22.57	22.78	22.85	22.37	22.39
$4H_2O$	72	7.50				
$K_2O,2UO_3,3C_2O_3,4H_2O$	956.8	100.00				

b) $K_2(UO_2)(C_2O_4)_2,xH_2O$. α) *Mit 3 Mol. H_2O.* — Man sättigt h. Lsg. von $K_2C_2O_4$ mit $(UO_2)C_2O_4$, filtriert h. und läßt erkalten. — Zitronengelbe große durchsichtige Prismen. Monoklin prismatisch; a : b : c = 0.4974 : 1 : 0.5182; β = 113°43′. m{110} mit b{010}, c{001}, o{111}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *48°58′; (110) : (001) = *68°32′; (111) : (001) = *39°8′; (111) : (010) = 73°41′. [Vgl. a. P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1910**, III, 162).] Luftbeständig. Verliert bei 100° sein H_2O. Verwandelt sich bei 300° in ein schwarzes Gemenge von K_2CO_3 und UO_2, bei Luftzutritt in ein gelbrotes mit Kaliumuranat. Die wss. Lsg. zersetzt sich nicht im Sonnenlicht. Sie wird durch $CaCl_2$ unvollständig gefällt; das CaC_2O_4 ist mit Calciumuranat gemengt. Ebelmen (*Ann. Chim. Phys.* [3] **5**, (1842) 200; *Ann.* **43**, (1842) 296).

			Ebelmen
K_2O	94.4	16.26	15.86
UO_3	288	49.62	49.92
$2C_2O_3$	144	24.81	24.73
$3H_2O$	54	9.31	9.35
$K_2O,UO_3,2C_2O_3,3H_2O$	580.4	100.00	99.86

β) *Mit 3½ Mol. H_2O.* — Aus der Mutterlauge von a, α). — Bedeutend heller als dieses. Die Kristalle besitzen keinen Glanz. Lienau und Lienau bei Rosenheim.

				Lienau	
K_2O	94	16.01	16.27	16.46	
UO_3	287.4	48.82	48.83		
$2C_2O_3$	144	24.46	24.53	24.28	24.27
$3½H_2O$	63	10.71			
$K_2O,UO_3,2C_2O_3,3½H_2O$	588.4	100.00			

c) $K_6(UO_2)_2(C_2O_4)_5,10H_2O$. — Man löst $(UO_2)C_2O_4$ in überschüssiger h. Lsg. von $K_2C_2O_4$, läßt das h. Filtrat erkalten und kristallisiert um. EBELMEN. Ähnlich wurde nicht diese Verb., sondern a, β) [siehe dort] erhalten. LIENAU. — Kleine zusammenhängende gipsähnliche Kristalle. Verliert wenig über 100° schnell sein H_2O. Die wss. Lsg. wird im Sonnenlichte nicht zersetzt. — Gef. 19.70% K_2O, 40.50 UO_3, 25.63 C_4O_6, 13.09 H_2O, Summe 98.92. EBELMEN.

E. *Kaliumurantartrate.* a) *Kaliumuranotartrat.* — 1. Man löst noch feuchtes Uranotartrat in w. konz. Lsg. von $K_2H_4C_4O_6$, läßt die dunkelbraune Lsg. freiwillig verdunsten, gießt sie von ausgeschiedenem $KH_5C_4O_6$ ab, dunstet sie völlig ein und trocknet über konz. H_2SO_4. — 2. Man kocht frisch gefälltes Uranohydroxyd mit wss. $KH_5C_4O_6$ und arbeitet wie bei (1) weiter. — Schwarze glänzende amorphe M. Die wss. Lsg. wird durch KOH, nicht durch NH_3 oder Alkalikarbonate gefällt. [Vgl. S. 1063]. — Gef. 13.15% K_2O, 48.52 UO_2. RAMMELSBERG (*Pogg.* **59**, (1843) 31).

b) *Kaliumuranyltartrat.* $K_2(UO_2)(H_4C_4O_6)_2,2H_2O$. — Man kocht frisch gefälltes überschüssiges $UO_2(OH)_2$ [Kaliumuranat?, KRAUT bei GMELIN (*Handb. Chem. Heidelberg* **1868**, *Suppl.* II, 947)] mit wss. $KH_5C_4O_6$, engt ein, fällt durch A. und trocknet bei 200°. — Verliert bei 100° bis 200° 5.63% H_2O (ber. für 2 Mol. 5.28), bleibt aber l. in Wasser. K. FRISCH (*Arch. Pharm.* **131**, 188; *J. B.* **1866**, 401).

			FRISCH
K_2O	94	14.58	14.26
UO_3	288	44.57	43.85
8H	8	1.24	1.36
8C	96	14.86	14.58
10O	160	24.75	25.95
$K_2O,UO_3,2H_4C_4O_5$	646	100.00	100.00

c) *Kaliumsalz der Uranweinsäure.* $KUO_3H_5C_4O_6$. — Durch Lösen von Uransäure in wss. $KH_5C_4O_6$ [s. a. bei b)]. Die krist. Verb. läßt sich nicht gewinnen. In der klaren gelben Fl. ist die Verb. enthalten (gef. $UO_3 : K_2O = 157 : 81 = 2 : 1$). Ist das Alkalisalz der komplexen Uranweinsäure [vgl. Uranyltartrat (S. 1139)], wie sich aus der Mol.-Rotation ergibt, die ungefähr achtmal so groß ist wie bei den einfachen normalen Tartraten. KOH fällt erst in größerer Menge Uranate, NH_3 fällt verd. Lsgg. nicht. Wahrscheinlich ist das Hydroxyl-H-At., das am Uransäurerest sitzt, durch Alkali ersetzbar, da die Fällung mit KOH noch nicht eintritt, wenn Alkalität gegen Phenolphtalein erreicht ist. Optische Aktivität [wegen der Bezeichnungen vgl. Uranyltartrat (S. 1139)]:

c	c_1	α_D	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_{D_1}$	M_D	t
4.695 g	14.885 g	+ 31°20′	+ 333.6	+ 105.2	+ 500.4	15°
2.3475 „	7.4425 „	+ 15°42′	+ 335.1	+ 105.7	+ 502.6	15°
1.178 „	3.7212 „	+ 7°55′	+ 337.2	+ 106.4	+ 505.8	15°
0.589 „	1.8606 „	+ 3°58′	+ 339.3	+ 107.0	+ 509.0	15°
0.2995 „	0.9303 „	+ 2°	+ 340.7	+ 107.5	+ 511.1	15°

ITZIG (*Ber.* **34**, (1901) 3822).

Uran und Rubidium.

A. *Rubidiumuranat.* Rb_2UO_4. — Darst. wie bei Na_2UO_4 [S. 1175]. DITTE (*Compt. rend.* **95**, (1882) 990).

B. *Rubidiumuranylnitrat.* $Rb(UO_2)(NO_3)_3$. — 1. Durch Auskristallisieren eines mol. Gemenges der Einzelsalze aus überschüssiger HNO_3. — 2. Durch Eintragen eines Gemisches der Einzelsalze im mol. Verhältnis in eine Fl.

mit 4.65% Rb und 35.40% UO_2. Rimbach (*Ber.* **37**, 461; *C.-B.* **1904** I, 860); Bürger (*Beitr. z. Kenntn. d. Uranyldoppelsalze, Dissert., Bonn* **1904**, 40). — 3. Wie bei $K(UO_2)(NO_3)_3$ [S. 1150]. Meyer u. Wendel (*Ber.* **36**, (1903) 4055; *C.-B.* **1904** I, 154). — Grünlichgelbe Kristalle. Rimbach; Bürger. Trigonale Prismen. $\alpha = 96°56'$ (a : c = 1 : 1.0074). a{10$\bar{1}$} mit r{100}. (100) : (010) = *82°6'. Vollkommen spaltbar nach s{110}. (110) : (101) = 51°57'. A. Sachs (*Z. Kryst.* **38**, (1904) 497). [Vgl. a. P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1910**, II, 151).] Weniger zerfließlich als die von $K(UO_2)(NO_3)_3$. Die Zers. durch W. verläuft ebenso wie bei $K(UO_2)(NO_3)_3$; bei höherer Temp. (80°) unzers. l., bei mittlerer Temp. Zers. in einen Bodenkörper aus Doppelsalz und $RbNO_3$, während die überstehende Lsg. sich an $(UO_2)(NO_3)_2$ anreichert. [Vgl. a. $K_2(UO_2)Cl_4,2H_2O$]. Im einzelnen Verhalten von b) + $RbNO_3$ gegen W.:

t	In 100 T. Lsg.					In der Lsg.
	Teile			Gesamtsalzmenge		
	Rb	UO_2	NO_3	aus der Analyse	aus dem Abdampfrückstand	Rb : UO_2 : NO_3
25.0°	4.63	35.42	19.72	59.57	61.87	0.42 : 1 : 1.40
	4.67	35.40	19.76	59.64		0.47 : 1 : 1.40
80.0°	11.01	34.64		69.46	69.55	1.01 : 1 : 3.01
	11.01	34.68		69.52		1.01 : 1 : 3.01

Rimbach; Bürger.

	Berechnet von Rimbach	Berechnet von Meyer u. Wendel nach	Rimbach (1)		Rimbach (2)	Meyer u. Wendel (3)	
Rb	15.73	15.76	15.80	15.59	15.59	15.67	15.50
UO_2	50.01	49.91	49.99	50.09	50.13	50.33	49.63
NO_3	34.26	34.34	34.59			34.20	
(H_2O)			0.30)				
$Rb(UO_2)(NO_3)_3$	100.00	100.01				100.20	

C. *Rubidiumuranylsulfate.* a) $Rb_2(UO_2)(SO_4)_2,2H_2O$. — Fällt sofort aus konz. Lsgg. von 1 : 1 Mol. der Einzelsalze. — Kristallform und Verhalten gegen W. wie bei $K_2(UO_2)(SO_4)_2,2H_2O$ [S. 1154]; etwas weniger l. Umkristallisieren verändert die Zus. nicht. Rimbach.

		Rimbach Umkristallisiert
Rb	25.52	25.48	25.52
UO_2	40.42	39.60	40.20
SO_4	28.70	28.75	28.70
H_2O	5.38	5.63	5.70
$Rb_2(UO_2)(SO_4)_2,2H_2O$	100.02	99.46	100.12

b) $Rb_4(UO_2)(SO_4)_3,2H_2O$. — Existiert zwar, konnte aber nicht rein erhalten werden. Ist wohl noch zersetzlicher als das K-Salz [S. 1155]. Rimbach.

D. *Rubidiumuranioxyfluoride.* a) $Rb_4UOFl_8,6H_2O$. — Man löst U_3O_8 in schm. $RbHFl_2$, nimmt nach dem Abkühlen mit W. auf und verdampft die gelbe Fl. — Gelbe Kristalle. Aussehen und Eigenschaften dem K-Salz [S. 1157] ganz analog. Ditte (*Compt. rend.* **91**, (1880) 167; *Ann. Chim. Phys.* [6] **1**, (1884) 346).

b) $Rb_4UO_2Fl_6$. — Aus U_3O_8 und durch Rb_2CO_3 schwach alkal. gemachtem RbFl wie das K-Salz [S. 1159]. — Schöne orangefarbene Kristalle. Unl. in Wasser. — Gef. 57.55% RbFl, 33.00 U, 4.25 O, 5.20 Fl (ber. 57.54, 32.87, 4.38, 5.21). DITTE. [Vgl. jedoch das K-Salz auf S. 1159].

E. *Rubidiumuranchloride.* a) *Rubidiumuranochlorid.* Rb_2UCl_6. — Darst. und Eigenschaften ähnlich wie bei K_2UCl_6 [S. 1159]. J. ALOY (*Rech. sur l'U et ses composés, Thèse* **21**, *Toulouse* (*Paris*) 1901, 18).

b) *Rubidiumuranylchlorid.* $Rb_2(UO_2)Cl_4,2H_2O$. — Abdampfen einer Lsg. von 2 Mol. RbCl und 1 Mol. $(UO_2)Cl_2$. — Große gelbgrüne Kristalle. RIMBACH; BÜRGER. Zur genauen kristallographischen Best. nicht genügend ausgebildet, doch deuten die gefundenen Winkelwerte sowie die optischen Erscheinungen auf das asymmetrische System hin, daher wohl isomorph mit dem K- und NH_4-Salz. SACHS bei RIMBACH. Chemisch dem K-Salz völlig analog. Schm. beim Glühen, entwickelt HCl und hinterläßt Uranouranioxyd und RbCl. Ein wesentlicher Unterschied gegen das K-Salz besteht im Verhalten gegen Wasser:

t	In 100 T. Lsg. gef.			$Rb_2(UO_2)Cl_4$		In der Lösung
	Rb	UO_2	Cl	aus der Analyse	durch direktes Abdampfen	Rb : UO_2 : Cl
24.8°	16.68	27.12	13.85	57.71	58.18	1.96 : 1 : 3.90
	16.55	27.25	13.83	57.89		1.95 : 1 : 3.89
80.3°	19.13	30.69	15.86	65.79	65.80	1.98 : 1 : 3.95
		30.63	15.84	65.68		1 : 3.96

Wird also bei höherer wie bei niederer Temp. durch W. nicht zersetzt. Muß sich daher aus W. beliebig oft umkristallisieren lassen. RIMBACH; BÜRGER.

			RIMBACH		
				mehrfach umkrist.	
Rb	27.53	28.15	27.40	27.89	
UO_2	43.77	43.54	43.60	43.84	
Cl	22.89	22.56	22.54	22.81	22.78
H_2O	5.80	6.34	5.93	5.79	
$Rb_2(UO_2)Cl_4,2H_2O$	99.99	100.59	99.47	100.33	

Uran und Cäsium.

A. *Cäsiumuranylnitrat.* $Cs(UO_2)(NO_3)_3$. — 1. Wie das Rb-Salz nach Darst. (1) [S. 1168]. RIMBACH; BÜRGER. — 2. Wie das K-Salz, Darst. (1) [S. 1150]. MEYER u. WENDEL. — Eigenschaften wie das K-Salz. MEYER u. WENDEL. Trigonal. $\alpha = 96°48'$. (a : c = 1 : 1.0117) Kombination wie das isomorphe Rb-Salz. (100) : (010) = *82°16'. SACHS. Isomorph mit der Rb-Verb. Verhalten gegen Wasser:

t	In 100 T. Lsg.				In der Lsg.
	Cs	UO_2	Gesamtsalzmenge	aus dem Abdampfrückstand	Cs : UO_2
16.1°	6.79	31.40	55.70	56.90	0.44 : 1
	6.39	31.38	55.09		0.42 : 1

Verhält sich also gegen W. bei mittlerer Temp. wie die Rb-Verb.; bei höherer Temp. wohl sicher. RIMBACH; BÜRGER.

	Berechnet von RIMBACH	Berechnet von MEYER u. WENDEL	RIMBACH		MEYER u. WENDEL	
Cs	22.51	22.55	22.39	22.30	21.43	
UO_2	45.99	45.88	45.55	45.88	46.20	
NO_3	31.54	31.57	31.56		31.09	31.97
$(H_2O$			0.25)			
$Cs(UO_2)(NO_3)_3$	100.04	100.00	99.75		98.72	

B. *Cäsiumuranylsulfat.* $Cs_2(UO_2)(SO_4)_2,2H_2O$. — Kristallisieren der Lsg. mol. Mengen von Cs_2SO_4 und $(UO_2)SO_4$. — Gleicht sehr dem Na-Salz [S. 1177]. OECHSNER DE CONINCK (*Bull. Acad. Belg.* **1905**, 94; *C.-B.* **1905** I, 1306).

C. *Cäsiumuranchloride.* a) *Cäsiumuranochlorid.* Cs_2UCl_6. — In Darst. und Eigenschaften ähnlich dem K_2UCl_6 [S. 1159]. ALOY.

b) *Cäsiumuranylchlorid.* $Cs_2(UO_2)Cl_4$. — 1. Einleiten von HCl in eine gut gekühlte konz. Lsg. von 10 g CsCl und 50 g UO_2Cl_2 bis zur B. von Kristallen. — 2. In gleicher Weise aus einer Lsg. von 50 g CsCl und 10 g UO_2Cl_2. — 3. Verdunsten der Lsgg. von 50 g CsCl und 15 g UO_2Cl_2. — 4. Verdunsten einer Lsg. von 15 g CsCl und 50 g UO_2Cl_2. WELLS u. BOLTWOOD (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **50**, (1895) 249; *Z. anorg. Chem.* **10**, (1895) 183). — 6. Aus der Lsg. von 2 Mol. CsCl und 1 Mol. $(UO_2)Cl_2$. Rein. RIMBACH; BÜRGER. — Gelbe anscheinend rhombische kleine Blättchen. WELLS u. BOLTWOOD. Beim Glühen entweicht HCl und bleibt Uranouranioxyd und CsCl zurück. W. zers. nicht [vgl. die Salze des NH_4 (S. 1119), K (S. 1160), Rb (S. 1170) u. a.]:

t	In 100 T. Lsg. Cs	UO_2	$Cs_2(UO_2)Cl_4$ ber. aus der Analyse	$Cs_2(UO_2)Cl_4$ gef. durch direktes Abdampfen	In der Lsg. Cs : UO_2
29.75°	22.37	22.12	56.24	55.99	2.06 : 1
	22.64	22.10	55.89		2.09 : 1

RIMBACH; BÜRGER.

	Berechnet von WELLS u. BOLTWOOD	nach (1)	WELLS u. BOLTWOOD (2)	(3)		(4)	RIMBACH		
Cs	39.15	39.43	39.63	40.07			38.80	39.12	39.38
UO_2	39.95	40.37	41.14	40.96	41.85	43.39	39.91	39.94	39.91
Cl	20.90	20.63	21.17	20.85	20.84	20.59	21.29	21.26	
$Cs_2(UO_2)Cl_4$	100.00	100.43	101.94	101.88			100.19	100.32	

100.19 einschließlich 0.19% H_2O. RIMBACH.

D. *Cäsiumuranyloxalat.* $Cs_2(UO_2)_2(C_2O_4)_3$. — Darst. wie beim Kaliumsalz [S. 1167]. — Hellgrüne kleine harte Kristalle. Fast unl. in h. W. Gegen W. anscheinend sehr beständig. LIENAU (*Beiträge zur Kenntnis der Uranylsalze, Dissert., Berlin* (*Leipzig*) **1898**, 54, 61).

		LIENAU	
Cs_2O	26.01	26.80	26.15
UO_3	53.79	53.82	53.81
C_2O_3	20.20	20.34	20.27
$Cs_2O,2UO_3,3C_2O_3$	100.00	100.96	100.23

Uran und Lithium.

A. *Lithiumuranate und -peruranate.* a) *Normales Lithiumuranat.* Li_2UO_4. — Darst. wie bei Na_2UO_4 [S. 1175]. Ditte (*Compt. rend.* **95**, (1882) 990). — Darst. und Eigenschaften wie bei $K_2U_2O_7$ [S. 1149], mit dem es isomorph ist. Von diesem und von $Na_2U_2O_7$ unterscheidet es sich hauptsächlich dadurch, daß es durch h. W. langsam zers. wird, indem LiOH in Lsg. geht und Uranylhydroxyd entsteht. — Wird durch Reduktion mit H braun ohne Änderung der Kristallform. Zimmermann (*Ber.* **14**, (1881) 440; *Ann.* **213**, (1882) 290).

b) *Lithiumperuranate.* α) *Normal.* $Li_2O_2(UO_4)_2,8H_2O$. — Durch Einw. von LiOH und H_2O_2 auf Uranylnitrat und Fällen der orangegelben Lsg. mit A. — Hellgelbe kleine kurze Prismen, isotrop, regulär oder tetragonal. H_2SO_4 spaltet 12.5 % H_2O_2 ab. Bei wiederholtem Schütteln mit $Al(OH)_3$ befindet sich im Filtrate $^1/_3$ des durch H_2SO_4 gebildeten H_2O_2, im Gegensatz zum Na-Salz [S. 1176]. Dies erklärt sich, wenn man das Salz auffaßt als die Verb. eines Mol. Li_2O_2 mit 2 Mol. UO_4. Dann muß Li_2O_2 in die Lsg. gehen und $2UO_4$ im Nd. bleiben. (Gef. 3.8 % H_2O_2 in Lsg.; 7.62 im Nd.) Sehr unbeständig. Geht leicht in das saure Salz über. Melikoff u. Pissarjewsky (*Ber.* **30**, 2902; *J. B.* **1897**, 899).

	Zimmermann			Melikoff u. Pissarjewsky			
a)				b, α)	Berechnet	Gefunden	
Li_2O	9.43	9.20	9.29	Li	1.75	2.16	2.14
UO_3	90.57	90.66	90.58	U	60.15	60.76	60.56
Li_2O,UO_3	100.00	99.86	99.87	H_2O_2	12.78	12.44	12.50

β) *Sauer.* — Darst. analog α). [Vgl. a. dieses.] — Rot, kristallinisch. Zers. sich über H_2SO_4 unter Abgabe von Sauerstoff. Melikoff u. Pissarjewsky.

B. *Lithiumuranylnitrat.* — Konnte wie das K-Salz [S. 1150], Meyer u. Wendel (*Ber.* **36**, (1903) 4055; *C.-B.* **1904** I, 154), nicht erhalten werden. Rimbach (*Ber.* **37**, 461; *C.-B.* **1904** I, 860).

C. *Lithiumuranylsulfat.* $Li_2(UO_2)(SO_4)_2,4H_2O$. — Aus der Lsg. äquimolekularer Mengen der einfachen Sulfate bei möglichst niederer Temp. Oechsner de Coninck u. Chauvenet (*Bull. Acad. Belg.* **1905**, 151; *C.-B.* **1905** I, 1695).

D. *Lithiumuranylfluorid.* $Li_4(UO_2)Fl_6$. — Aus U_3O_8 und LiFl mit einer geringen Menge Li_2CO_3, ähnlich dem K-Salz [S. 1159]. Die Reindarstellung ist infolge der geringen Löslichkeit des Li_2CO_3 und LiFl sehr schwierig. — Gelbe Blättchen. In der Wärme unverändert. Unl. in W.; l. in verd. Säuren. — Gef. 25.19 % LiFl, 65.55 UO_2, 9.26 Fl (ber. 25.12, 65.70, 9.18). Ditte (*Compt. rend.* **91**, (1880) 167; *Ann. Chim. Phys.* [6] **1**, (1884) 346). [Vgl. jedoch beim K-Salz, S. 1159.]

E. *Lithiumuranochlorid.* Li_2UCl_6. — Darst. und Eigenschaften wie beim K-Salz [S. 1159]. Aloy (*Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 264; *Rech. sur l'U et ses composés, Thèse* **21**, *Toulouse* (*Paris*) 1901, 17).

	Berechnet	Aloy Gefunden	
U	51.3	50.2	50.0
Cl	45.6	44.8	45.1

0.652 bzw. 0.800 g LiCl verbrauchen bei der B. 2.67 bzw. 3.25 g UCl_4 (ber. 2.82 bzw. 3.58). Das Gew. an UCl_4 wurde zu niedrig gef., weil eine völlige Umwandlung der LiCl ohne teilweise Zers. schwierig ist. Aloy.

F. *Lithiumuranylphosphat.* — Beim Vers., $Li(UO_2)PO_4,3H_2O$ wie das NH_4- oder K-Salz [S. 1130 u. 1163] zu erhalten, bildete sich $(UO_2)HPO_4,7H_2O$. [S 1129]. Lienau (*Dissert.*, 26).

G. *Lithiumuranylacetat.* $Li(UO_2)(C_2H_3O_2)_3,xH_2O$. a) *Allgemeines.* — Fügt man zu $(UO_2)(NO_3)_2$ enthaltendem $(UO_2)(C_2H_3O_2)_2$ die ber. Menge $LiC_2H_3O_2$ in wss. Lsg., so kristallisiert zunächst $(UO_2)(C_2H_3O_2)_2$, und es bleibt in der Mutterlauge $(UO_2)(NO_3)_2$, $LiC_2H_3O_2$ und eine kleine Menge Doppelacetat. Nimmt man überschüssiges $LiC_2H_3O_2$, so entsteht ein Nd., der nur schwer in einer sehr großen Menge von h. W. l. ist und sich beim Abkühlen wieder ausscheidet. Der Nd. ist Lithiumuranylacetat, das fast unl. in einer HNO_3 enthaltenden Fl. ist. Zll. in w. Essigsäure. Die Lsg. gibt beim Abdampfen nur undeutliche Kristallisation, wofern man sie nicht mehrere Wochen lang bei 10° bis 12° sich selbst überläßt. Aber selbst dann erhält man nur kleine und im allgemeinen schlecht ausgebildete Kristalle des Trihydrats. Um regelmäßige einigermaßen große Kristalle zu erzielen, muß man mit völlig reinen Präparaten arbeiten oder (einfacher) umkristallisieren. Über 15° gibt die Lsg. b), unter 15° c). G. Wyrouboff (*Bull. soc. franç. minér.* 8, (1885) 116).

b) *Mit 3 Mol. H_2O.* — 1. Aus der Lsg. des Gemenges der beiden Acetate. Rammelsberg (*Ber. Berl. Akad.* **1884**, 857; *Wied. Ann.* **24**, (1885) 293). — 2. Man kristallisiert die Lsg. unter a) gegen 25°. Bei 35° bis 40° oder selbst bei sehr niedriger Temp. in Ggw. von HNO_3 und $CH_3.CO_2H$ entstehen sehr kleine außerordentlich unregelmäßig geformte und immer verzwillingte Kristalle. Wyrouboff. — Gelbe nicht meßbare Kriställchen. Rammelsberg. Monoklin prismatisch. $a:b:c = 1.2647:1:1.5849$. $\beta = 99°53'$. Beobachtete Formen: c{001}, mit m{110}, a{100}, p{10$\bar{1}$}, q{011}, ξ{11$\bar{2}$} in wechselnder Ausbildung. $(110):(\bar{1}10) = *77°30'$; $(110):(001) = *83°50'$; $(100):(001) = 80°7'$; $(\bar{1}01):(001) = *57°33'$; $(10\bar{1}):(110) = 62°18'$; $(011):(001) = 57°44'$; $(011):(\bar{1}01) = 73°21'$; $(11\bar{2}):(110) = 48°3'$; $(\bar{1}21):(001) = 76°50'$; $(12\bar{1}):(11\bar{2}) = 32°14'$. Ohne Spaltbarkeit. Optisch positiv, Ebene der optischen Axen {010}. Erste Mittellinie um 29° gegen die c-Axe im stumpfen Winkel β geneigt. $2E = 38°$ (rot), 33°24′ (grün). Wyrouboff. Ältere Messung von Lang (*Ber. Wien. Akad.* **27**, (1857) 179). [Vgl. a. P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1910**, III, 79).] Ohne Fluoreszenz. D^{15}. 2.280. Verliert H_2O völlig erst unter teilweiser Zers. Wyrouboff.

			Rammelsberg		
Li	7	1.37	1.25		
U	240	47.06	47.43		
2O	32	6.27			
$3C_2H_3O_2$	177	34.70			
$3H_2O$	54	10.60		9.56	9.81
$Li(UO_2)(C_2H_3O_2)_3,3H_2O$	510	100.00			

		Wyrouboff	
Li	1.36	1.43	1.33
U	47.06	47.36	47.41
$H_9C_6O_8$	40.98		
H_2O	10.59	8.35	7.87
$Li(UO_2)(C_2H_3O_2)_3,3H_2O$	99.99		

Die letzte Analyse ist von sehr schönen, gut abgetrockneten Kristallen. Für die Verb. mit 2 Mol. H_2O ber. 48.78% U, für die mit 4 Mol. 45.45. Wyrouboff. — [Im Original sind die ber. Zahlen zu 100.00 addiert.]

c) *Mit 5 Mol. H_2O.* — Man läßt die bei der Kristallisation von b) bei 35° bis 40° erhaltenen Mutterlaugen, in denen keine merklichen Mengen HNO_3 oder $CH_3.CO_2H$ sind, unter 15° freiwillig verdunsten. Die Kristalle bilden sich sofort und können ziemlich groß werden. — Monoklin prismatische Kristalle. Gelb im durchfallenden, bläulichgrün im reflektierten Licht. $a:b:c = 0.9433:1:0.3203$; $\beta = 91°37'$. Prismatische Kristalle von n{210}, m{110}, mit den Endflächen p{10$\bar{1}$}, x{121},

$\omega\{11\bar{1}\}$ und $o\{111\}$. $(110):(1\bar{1}0) = 86°38'$; $(120):(1\bar{2}0) = 50°30'$; $(10\bar{1}):(120) = *74°25'$; $(11\bar{1}):(10\bar{1}) = 17°0'$; $(111):(1\bar{1}1) = 33°26'$; $(121):(111) = 14°17'$. Starke negative Doppelbrechung. Ebene der optischen Achsen $b\{010\}$. Erste Mittellinie um 12° gegen die c-Achse im stumpfen Winkel β geneigt. $2E = 65°11'$. Verwittert außerordentlich leicht; wird schon in einigen Minuten undurchsichtig und matt an der Oberfläche. Verliert bei 120° sein H_2O völlig. Leichter l. als b); die Löslichkeit bei 10° bis 12° ist etwa gleich der von b) bei 35° bis 40°. — Gef. (Mittel aus zwei auf etwa 0.2% übereinstimmenden Analysen) 1.25% Li, 43.67 U, 16.32 H_2O (ber. 1.28, 43.95, 16.48). Wyrouboff (a. a. O., 120).

H. *Lithiumuranyloxalat.* $Li_2(UO_2)(C_2O_4)_2,4^1/_2H_2O$. — Wie $K_2(UO_2)(C_2O_4)_2$, $3^1/_2$ H_2O. Nach der Ebelmen'schen Methode zur Darst. von Kaliumuranyloxalaten [S. 1167] unrein. – Gelbe große Kristalle. Ungemein ll. in Wasser. Lienau (a. a. O., 52).

		Lienau	
Li_2O	5.53	5.68	5.67
UO_3	52.93	53.13	53.06
C_2O_3	26.52	26.60	26.55
H_2O	15.02		
$Li_2O,UO_3,2C_2O_3,4^1/_2H_2O$	100.00		

Uran und Natrium.

Übersicht: I. Uran, Natrium und Sauerstoff, auch Stickstoff, S. 1174. — II. Uran, Natrium und Schwefel, S. 1177. — III. Uran, Natrium und Halogene, S. 1177. — IV. Uran, Natrium und Phosphor, S. 1179. — V. Uran, Natrium und Bor, S. 1180. — VI. Uran, Natrium und Kohlenstoff, S. 1180.

I. Uran, Natrium und Sauerstoff, auch Stickstoff. A. *Natriumuranate.* a) *Allgemeines.* — Nach Smithells (*J. Chem. Soc.* **43**, 134; *J. B.* **1883**. 387) verdienen die Angaben von Ditte (*Compt. rend.* **95**, (1882) 988) über seine krist. Uranate gegenüber den Unterss. von Zimmermann (*Ber.* **14**, (1881) 440; *Ann.* **213**, (1882) 290) wenig Vertrauen. — Allgemeine Darst. s. a. unter e). — Alle Alkaliuranate bilden schöne gelbe Blättchen, die mehr oder minder einen Stich ins Grüne zeigen, unl. in W. und bei heller Rotglut unschmelzbar sind. Ditte.

b) $Na_2O,5UO_3,xH_2O$. *Natriumpentauranat.* α) *Mit 5 Mol. H_2O.* — Darst. wie bei $K_2O,4UO_3,5H_2O$ [S. 1149]. Ausbeute 60% des angewandten Natriumuranylacetats. — Orangefarbenes Pulver; u. Mk. bei starker Vergrößerung deutlich kristallinisch; rundliche, seltener sechsseitige Blättchen. Wird beim Erhitzen zunächst braungelb, schließlich schmutzig gelbgrau. Verliert beim Stehen über H_2SO_4 Wasser. Nach genügender Zeit findet dann beim Trocknen in der Luftleere oder bei 100° nur noch geringe Abnahme statt, erst beim Erhitzen auf Rotglut tritt mehr H_2O aus. Unl. in W., A., NH_3, KOH; ll. in HCl, HNO_3, H_2SO_4. Wl., selbst bei anhaltendem Kochen, in konz. Essigsäure. Zehenter (*Monatsh.* **21**, (1900) 235).

β) *Mit 12 Mol. H_2O.* – Man fällt nach S. 1065/66 durch nicht überschüssiges NaOH und trocknet an der Luft. — Gef. 3.61% Na_2O, 12.4 H_2O (ber. 3.61, 12.57). Stolba (*Z. anal. Chem.* **3**, (1864) 74).

c) $Na_2O,3UO_3$. *Natriumtriuranat.* — Darst. wie bei $K_2O,6UO_3,6H_2O$ [S. 1148]. Nimmt beim Auskochen der Schmelze kein W. auf. — Musivgoldähnliches glänzendes Kristallpulver aus mkr. rhombischen Blättchen von 67°40' und 112°20'. D. 6.912. Wird beim Weißglühen unter Beibehaltung der Kristallform silbergrau, indem das UO_3 in U_2O_5 überzugehen scheint. Dabei verlieren die Kristalle im Mittel 2.66% an Gewicht (ber. 2.59). Hygroskopisch. Unl. in W., ll. auch in ganz verd. Säuren. Drenckmann (*Z. ges. Naturw.* **17**, (1861) 113).

b, α)

	Berechnet	Zehenter Gefunden	
Na	2.90	3.16	3.19
U	75.33	75.20	75.90
H_2O	5.67	5.72	5.56

c)

			Drenckmann (Mittel)
Na_2O	62	6.7	6.43
$3UO_3$	864	93.3	93.15
$Na_2O.3UO_3$	926	100.0	99.58

d) $Na_2O,2UO_3$. *Bzw.* $Na_2U_2O_7$. *Natriumdiuranat. Urangelb.* — Darst. im großen siehe S. 1065.

α) *Wasserfrei.* — 1. Aus β) durch Glühen. Wertheim; fast wasserfrei schon durch Stehen neben konz. H_2SO_4. Stolba. — 2. Wie $K_2U_2O_7$ [S. 1149]. Zimmermann (*Ber.* **14**, (1881) 440; *Ann.* **213**, (1882) 290). — Eigenschaften wie bei $K_2U_2O_7$. Isomorph damit. Wird bei der Reduktion mit H schwarz ohne Änderung der Kristallform. Zimmermann.

			Wertheim (Mittel)	Stolba	Zimmermann	
Na_2O	62	9.72	9.46	8.69	9.73	9.71
$2UO_3$	576	90.28	89.58	90.78	90.27	90.16
$Na_2O,2UO_3$	638	100.00	99.04	99.47	100.00	99.87

Außerdem 0.30% SiO_2, 0.30 H_2O. Stolba.

β) *Mit 6 Mol. H_2O.* — 1. Der nach S. 1065/66 durch überschüssiges NaOH gefällte pomeranzengelbe Nd. im lufttrocknen Zustande. Stolba. Das lichtgelbe [wie getrocknete?] Natriumuranat von S. 1065/66. Patera (*Ber. Wien. Akad.* **11**, 842; *J. B.* **1853**, 740). — 2. Durch längeres Kochen des in Alkalien unl. $3UO_3.7MoO_3$ mit NaOH. Lancien (*Bull. sci. pharmacol.* **15**, 132; *C.-B.* **1908** I. 1763). — Eigenschaften wie beim K-Salz. Stolba.

		Stolba		Lancien Berechnet	Lancien Gefunden
Na_2O	62	8.31	6.14	Na 13.21	13.20
$2UO_3$	576	77.21		U 65.51	65.46
$6H_2O$	108	14.47	15.00		
$Na_2O,2UO_3.6H_2O$	746	100.00			

e) Na_2O,UO_3. *Bzw.* Na_2UO_4. *Normales Natriumuranat.* — 1. Erhitzt man $Na_2O,2UO_3$ mit viel NaCl über dem Gebläse bis zum starken Verdampfen des NaCl und zieht die erkaltete Schmelze mit W. aus, so hinterbleibt ein braungelbes, schwach metallglänzendes Pulver aus mkr. sechsseitigen Tafeln, jedoch immer mit einer schwarzen Substanz (Uranoxydul?) vermischt. Die letztere bleibt beim Behandeln mit Essigsäure ungelöst; die in die Lsg. übergegangene Uranmenge entspricht etwa obiger Formel (gef. 85.32% UO_3; ber. 84.21). Drenckmann. — 2. Man erhitzt U_3O_8 mit geschm. NaCl im Platintiegel, sodaß dessen Boden beträchtlich höhere Temp. erhält als der mittlere und obere Teil, entfernt den sich an der Oberfläche der Schmelze und rings an der Tiegelwand ansetzenden Ring von Kristallen und löst nach dem Erkalten NaCl mit k. W. heraus. Wird nach der Entfernung des Ringes weiter erhitzt, so entsteht ein zweiter, weniger umfangreicher Ring, und dann liefert die M. im Tiegel auch bei weiterem Erhitzen keine Kristallabscheidung mehr. Sie ist nach Entfernung des NaCl durch Auswaschen tiefgrün, völlig krist. und besteht aus UO_2 und U_2O_5. Letzteres löst sich in verd. HCl und H_2SO_4 mit grüner Farbe, während UO_2 als schwarzer kristallisierter Rückstand zurückbleibt. $U_3O_8 = UO_2.2UO_3$ zers. sich also und gibt: O. der mit NaCl und UO_3 Na_2UO_4 bildet; dann UO_2, von dem sich ein Teil mit UO_3 zu U_2O_5 verbindet, während der Rest krist.; schließlich Cl. — 3. Zusatz von wenig Na_2CO_3 ändert am Gang der Rk. kaum etwas. Ein Gemenge gleicher Teile von Na_2CO_3 und NaCl verwandelt sich ohne Rückstand in e). — 4. Setzt man zur Schmelze von U_3O_8 und NaCl allmählich $NaClO_3$, so entstehen Kristalle von e) langsam. Erhitzen der Mischung von U_3O_8 und $NaClO_3$ erzeugt unter Feuererscheinung augenblicklich nicht krist. e). Zusatz

von Na_2CO_3 mäßigt die Rk., gibt aber dasselbe Prod. Durch Zusammenschmelzen des entstandenen Prod. mit NaCl nach (2) erhält man dann die Verb. krist. Nach (2), (3) und (4) kann jedes beliebige Alkaliuranat dargestellt werden. Na_2UO_4 bildet sich leichter als K_2UO_4; denn beim Erhitzen von U_3O_8 mit den äqu. Mengen KCl und NaCl sind die Kristalle des entstandenen Rings fast reines Na_2UO_4 (was damit zusammenhängt, daß NaCl bei seiner B. weniger Wärme entwickelt als KCl und sich somit leichter zers. Ditte (*Compt. rend.* **95**, (1882) 988). — 5. Durch Kochen der gelben Lsg. von $Na_4U_2O_8,8H_2O$ unter Entw. von Sauerstoff. Höhnel u. Kassner bei Poleck (*Ber.* **27**, 1051; *J. B.* **1894**, 2385). — 6. Man erhitzt Uranmolybdat mit NaCl. L. Michel (*Bull. soc. franç. minér.* **13**, (1890) 72). — Rötlichgelbe glänzende durchsichtige rhombische Prismen. Kombination von c{001}, m{110}, b{010}. $(110):(1\bar{1}0) = 58°36'$. Spaltbar nach m. Ziemliche Doppelbrechung. Ebene der optischen Achsen a{100}; erste Mittellinie c-Achse. $2E = 59°$. Michel. Schöne glänzende grünlichgelbe Blättchen, nach (4) goldgelbe Kristalle. Unl. in W., ll. in verd. Säuren mit gelber Farbe. Aus der Lsg. in H_2SO_4 fällt A. Na_2SO_4, während Uranylsulfat in Lsg. bleibt. Ditte.

B. *Natriumperuranate.* a) Na_2UO_5. α) *Wasserfrei.* — Darst. und Eigenschaften wie beim K-Salz [S. 1150]. — Gef. 16.83 bzw. 17.10% Na_2O (ber. 17.00). Oechsner de Coninck (*Bull. Acad. Belg.* **1909**, 173; *C.-B.* **1909** I, 1970).

β) *Mit 5 Mol. H_2O.* — Darst. und Eigenschaften wie bei $K_2UO_5,3H_2O$ [S. 1150]. Aloy (*Bull. soc. chim.* [3] **29**, 292; *C.-B.* **1903** I, 1251).

		Aloy	
Na	10.08	10.12	10.30
UO_3	63.13	63.20	63.31
O	7.01	6.85	6.78
H_2O	19.75	20.10	20.04
$Na_2UO_5,5H_2O$	100.00	100.27	100.43

b) $2Na_2O,UO_6,9$ (8) H_2O. *Bzw.* $2Na_2O_2,UO_4,9$ (8) H_2O. — Enthält nach Fairley 8, nach Pissarjewsky 9 Mol. H_2O. — Man löst $UO_2(OH)_2$ oder $UO_4,4H_2O$ oder wasserhaltiges Uranylperuranat in überschüssigem NaOH bei Ggw. von überschüssigem H_2O_2. Bei konz. Lsgg. scheidet sich das Salz nach einigen Stunden, bei verdünnteren auf Zusatz von wenig A. ab. Man preßt zwischen Papier. Fairley (*J. Chem. Soc.* **31**, 133; *J. B.* **1877**, 297); Melikoff u. Pissarjewsky (*Ber.* **30**, (1897) 2902). — Gelbe schön goldglänzende Nadeln und Blättchen, welche an der Luft unter Anziehen von CO_2 und Abgabe von O langsam verwittern. Fairley. Gelbes kristallinisches Pulver. Unter dem Polarisationsmikroskop isotrop, regulär. Melikoff u. Pissarjewsky. Verliert beim Erhitzen 3 Mol. O und etwa $^3/_4$ des H_2O (zusammen 24.88%, ber. 25.83); in trocknem CO_2 7.8% O (für 3 Mol. ber. 7.95) und sämtliches Wasser. Löst sich in W., wenig in Alkohol. Angesäuertes $KMnO_4$, NaOCl und andere unbeständige O-Verbb. entwickeln 3 Mol. O. Bei Ggw. von HCl löst das unveränderte Salz Gold, das geglühte nicht. Die wss. Lsg. wird beim Kochen unvollständig zers. Beim Kochen mit NH_3 scheiden sich Kristallschuppen ab. Fairley. Rk.-Wärme mit n. H_2SO_4 + 36497 cal. Pissarjewsky (*Z. anorg. Chem.* **24**, (1900) 108). Verd. H_2SO_4, HCl, Essigsäure und Bernsteinsäure spalten H_2O_2 ab. Wird die Lsg. einer abgewogenen Menge wiederholt so lange mit $Al(OH)_3$ geschüttelt, bis das Filtrat vom Nd. kein H_2O_2 mehr enthält, so findet sich im Filtrate $^2/_3$ der durch Einw. von H_2SO_4 gebildeten Menge H_2O_2. Gleichzeitig entsteht Überuransäure, kenntlich an der Farbenänderung des anfänglich orangefarbenen Nd. Das Filtrat reagiert alkal. und enthält $Al(ONa)_3$ und 10.95% H_2O_2 vom Gew. des angewandten Salzes, während im Nd. 5.65% H_2O_2 als UO_4 bleiben.

Durch Einw. von H_2SO_4 werden 16.88% H_2O_2 frei gemacht. Folglich ist durch $Al(OH)_3$ Spaltung in $2Na_2O_2$ und UO_4 eingetreten. Daher die Zus. $(Na_2O_2)_2UO_4$. Melikoff u. Pissarjewsky. Wahrscheinlich das Salz einer schwachen Säure $UO(OH)(O_2H)_3$ oder $H_4(O_2)_3UO_2$, das in wss. Lsg. stark der Hydrolyse unterworfen ist und dabei NaOH und H_2O_2 abspaltet. Pissarjewsky (*J. russ. phys. Ges.* **35**, 42; *C.-B.* **1903** I, 803).

			Fairley
$2Na_2O$	124	20.53	20.45
UO_3	288	47.68	47.79
3O	48	7.95	7.90
$8H_2O$	144	23.84	23.81
$2Na_2O,UO_6,8H_2O$	604	100.00	99.95

	Ber. für $2Na_2O_2,UO_4,9H_2O$	Pissarjewsky Gefunden
UO_3	46.3	46.52
O (aktiv)	7.71	7.74

c) $Na_2O,UO_3,UO_6,6H_2O$. *Natriumuranylperuranat.* — Wird bei Anwendung von nicht überschüssigem NaOH vor b) [kristallinisch?] gefällt. — A. scheidet es zuweilen als tief rotes Öl ab, das langsam kristallinisch wird. — Gef. 7.78% Na_2O, 72.84 UO_3, 6.11 O (ber. 7.81, 72.54, 6.05). Fairley.

C. *Natriumuranylnitrat.* — Ist nicht erhältlich. Meyer u. Wendel (*Ber.* **36**, (1903) 4055); Rimbach (*Ber.* **37**, (1904) 461).

II. Uran, Natrium und Schwefel. A. *Natriumuranrot.* — Wurde nicht analysiert. [Vgl. Ammoniumuranrot, S. 1100.] Kohlschütter (*Ann.* **314**, 311; *C.-B.* **1901** I, 499).

B. *Natriumuranylsulfite.* a) $Na_2O,3UO_3,2SO_2$. — Die mit $NaHSO_3$ in Uranylnitrat-Lsg. hervorgerufene Fällung wird abgesaugt und mit wss. SO_2 wie bei den K-Verbb. [S. 1153/54] behandelt. Das Filtrat wird eingedampft und die Verb. in der Luftleere getrocknet. Kohlschütter (*Ann.* **311**, (1900) 1).

b) $NaOH(UO_2)SO_3$. — Wie das Kaliumsalz [S. 1154], nur löslicher. Fällt erst nach einiger Zeit, besonders beim Erwärmen nieder. — Das neben konz. H_2SO_4 getrocknete Salz enthält noch 1 bis 2 Mol. H_2O. Scheller (*Ann.* **144**, 240; *J. B.* **1867**, 248).

a)	Berechnet	Kohlschütter Gefunden
Na	4.36	4.40
U	68.31	67.81
S	6.07	6.30

b)	Wasserfrei		Scheller
Na	23	5.87	5.72
U	240	61.23	61.03
H	1	0.25	
S	32	8.16	7.95
6O	96	24.49	
$NaOH(UO_2)SO_3$	392	100.00	

c) Na_2O,UO_3,SO_2. — Aus den Lsgg., die unter den beim NH_4-Salz [S. 1102] angegebenen Bedingungen entstanden, ließ sich beim Einengen nichts isolieren. Kohlschütter (*Ann.* **311**, (1900) 1).

d) $Na_2O,2UO_3,3SO_2$. — Wie nach Darst. (1) beim K-Salz [S. 1154]. — Gef. 4.83% Na, 58.06 U, 11.52 S (ber. 5.54, 57.83, 11.57). Kohlschütter.

C. *Natriumuranylsulfat.* $Na_2(UO_2)(SO_4)_2,3H_2O$. — $UO_2(OH)_2$ wird mit 2 Mol. $NaHSO_4$ gut zusammengerieben, einige Zeit sich selbst überlassen und mit W. aufgenommen. Oechsner de Coninck (*Bull. Acad. Belg.* **1904**, 1171; *C.-B.* **1905** I, 919).

III. Uran, Natrium und Halogene. A. *Uran, Natrium und Fluor.* a) *Natriumuranofluorid.* $NaUFl_5$ (?) — Die mit Ameisensäure oder Oxalsäure versetzte Lsg. von b, α) verhält sich im direkten Sonnenlichte ganz wie das Kaliumsalz [S. 1157]. Der Nd. verwandelt sich beim Erhitzen auf Platinblech unter Verlust von Fl und Aufnahme von O in $Na_2U_2O_7$, ohne dabei zu schmelzen. Etwas l. in W. mit grüner Farbe. Bolton.

b) *Natriumuranylfluoride.* α) $Na(UO_2)Fl_3,xH_2O$. α^1) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Beim Umkristallisieren von α^2) in kleinen, nicht verwitternden Kristallen. Bolton.

α^2) *Mit 4 Mol. H_2O.* — Kristallisiert zuweilen beim Verdunsten eines Gemenges von $(UO_2)(NO_3)_2$ und NaFl, oder einer Lsg. von $Na_2U_2O_7$ in HFl neben konz. H_2SO_4, am besten, wenn man die Bestandteile im richtigen Verhältnis anwendet. Wird die Lsg. erwärmt, so kristallisiert NaFl für sich. Beim Umkristallisieren erhält man meistens α^1). — Große Tafeln. Bolton. Monoklin prismatisch. $a:b:c = 1.0270:1:0.5222$. $\beta = 94^\circ 51'$. Tafelförmige Kristalle nach a{100}, mit m{110}, o{11$\bar{1}$}, x{13$\bar{2}$}; stets Zwillinge nach a. $(110):(100) = *45^\circ 40'$ $(11\bar{1}):(100) = *69^\circ 20'$; $(11\bar{1}):(1\bar{1}\bar{1}) = 51^\circ 20'$; $(11\bar{1}):(1\bar{1}0) = 56^\circ 11'$; $(13\bar{2}):(100) = 82^\circ 22'$: $(13\bar{2}):(110) = 57^\circ 59'$. Von Lang bei Bolton und *Privatmitteilung* bei Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1906**, I, 597). Verliert bei 100° die Hälfte des H_2O (gef. 8.4%; ber. 8.5). Schm. beim Erhitzen und geht dann in $Na_2U_2O_7$ über. Verhält sich sonst wie $K_3(UO_2)Fl_5$ [S. 1158]. Bolton.

α^1)			Bolton	α^2)			Bolton
U	240	61.85	61.3	Na	23	5.42	6.2
3Fl	57	14.69	15.1	U	249	56.60	56.9
$Na,2O,2H_2O$	91	23.46		$3Fl,2O,4H_2O$	161	37.98	
$Na(UO_2)Fl_3,2H_2O$	388	100.00		$Na(UO_2)Fl_3,4H_2O$	424	100.00	

β) $Na_4(UO_2)Fl_6$. — Analog der K-Verb. [S. 1159] aus U_3O_8 und NaFl bei Zusatz von wenig Na_2CO_3. Wegen der geringen Löslichkeit des NaFl etwas schwer rein zu erhalten. — Goldgelbe stark glänzende Kristalle. — Gef. 35.08% NaFl, 56.80 UO_2, 8.11 Fl (ber. 35.15, 56.90, 7.95). Ditte (*Compt. rend.* **91**, (1880) 167; *Ann. Chim. Phys.* [6] **1**, (1884) 345). [Vgl. jedoch das K-Salz, S. 1159.]

c) $NaFl,UO_4,5H_2O$. — Bei der Einw. von wss. H_2O_2 auf $Na(UO_2)Fl_3$ bei 60° bis 70°. — Gelber körniger Nd. Verliert bei 100° 4 Mol. H_2O, zers. sich über 100°. Lordkipanidse (*J. russ. phys. Ges.* **32**, 283; *C.-B.* **1900** II, 525).

B. *Uran, Natrium und Chlor.* a) *Natriumuranochlorid.* Na_2UCl_6. — Durch Erhitzen von NaCl im Dampfe von UCl_4 bei Dunkelrotglut. Moissan (*Ann. Chim. Phys.* [7] **9**, 264; *Compt. rend.* **122**, 1088; *J. B.* **1896**, 606; *Bull. soc. chim.* [3] **17**, (1897) 266). Großer Überschuß von NaCl ist vorteilhaft. Colani (*Ann. Chim. Phys.* [8] **12**, (1907) 59). — Apfelgrün. Kristallinisch. Schm. gegen 390°. Gibt in geschm. Zustande fast gar keine Dämpfe ab. Wird durch A. zers. Weniger hygroskopisch und zersetzlich als UCl_4. L. in Wasser. Moissan. Kaum zerfließlich. Besitzt deutlich die Eigenschaften des UCl_4 und verhält sich wie dessen Lsg. in NaCl. Colani.

b) $Na_2UCl_6,UO_2,6H_2O$. — Zufällig einmal erhalten durch Verdampfen einer wss. Lsg. von UCl_4, welche aus U_3O_8 dargestellt war und $Na_2U_2O_7$ enthielt. — Gelblichgrüne Kristalle. Orloff (*J. russ. phys. Ges.* **34**, 375; *C.-B.* **1902** II, 99).

c) *Natriumuranylchlorid.* $Na_2(UO_2)Cl_4$. — Darst. und Eigenschaften wie beim K-Salz [S. 1160]. Aloy (*Bull. soc. chim.* [3] **25**, 153; *C.-B.* **1901** I, 608; *Rech. sur l'U et ses composés, Thèse* **21**, *Toulouse* (*Paris*) 1901, 28).

a)		Moissan			c)	Berechnet	Aloy Gefunden	
Na	9.21			10.10				
U	48.08	47.9	47.7	48.20	U	52.1	51.8	52.0
Cl	42.68	42.3	42.4	42.01	Cl	30.8	30.9	31.0
Na_2UCl_6	99.97			100.31				

0.512 bzw. 0.601 g NaCl verbrauchen bei der B. von c) 1.44 bzw. 1.82 g UO_2Cl_2 (ber. 1.55 bzw. 1.92). Aloy.

C. *Uran, Natrium und Brom. Natriumuranobromid.* Na_2UBr_6. — Darst. und Eigenschaften wie bei K_2UBr_6. Dunkler grün als Na_2UCl_6. Aloy (*Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 264; *Thèse* 21).

	Berechnet	Aloy Gefunden	
U	31.3	30.7	30.9
Br	62.6	61.8	62.0

0.525 bzw. 1.104 g NaBr verbrauchten bei der B. von Na_2UBr_6 1.350 bzw. 2.728 g UBr_4 ber. 1.4 bzw. 2.98). Aloy.

IV. Uran, Natrium und Phosphor. A. *Natriumuranophosphate.* a) $NaU_2(PO_4)_3$. — 1. Durch Erhitzen von Na_2UCl_6 mit $Na_4P_2O_7$ bei niederer Temp. — 2. Ebenso mit großem Überschuß von UCl_4. — 3. Durch Schmelzen von viel UO_2 in Natriummetaphosphaten bei Ggw. von NaCl. Mit Na_3PO_4 allein keine einheitliche Verb. — 4. Analog Darst. (1) des K-Salzes [S. 1162] bei lebhafter Rotglut bis zur Verdampfung des überschüssigen NaCl. — Schöne dunkelgrüne Kristalle. Colani. Monoklin prismatisch; a : b : c = 2.5605 : 1 : 1.1918, β = 101° 3′. Meist tafelförmig nach a{100}, mit m{110}, c{001}, o{111}. ω{11$\bar{1}$}, x{311}. (100) : (001) = *78° 57′; (110) : (100) = 68° 18′; (111) : (001) = 49° 3′; (111) : (100) = 66° 43′; ($\bar{1}$11) : (001) = *54° 3′; (11$\bar{1}$) : (100) = 79° 50′; (311) : (100) = 43° 52′. Ebene der optischen Axen b{010}; eine der Axen ist normal zu a. De Schulten bei Colani. [Vgl. a. P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* 1908. II, 848).] Praktisch unl. in sd. HNO_3. Colani.

		nach (1)		(2)		Colani (3)	(4)
Na_2O	3.9					3.7	
UO_2	69.0	67.9	67.7		68.0	69.1	68.4
P_2O_5	27.0	27.2	27.0	27.1	27.3	26.9	27.7
$Na_2O,4UO_2,3P_2O_5$	99.9					99.7	

b) $Na_2U(PO_4)_2$. — 1. Nach Darst. (1) von a) bei Anwendung gleicher Teile UO_2 und Natriumphosphat und eines großen Überschusses an NaCl. — 2. Besser durch Einw. von 1 Mol. UP_2O_7 auf 1 Mol. $Na_4P_2O_7$ bei Ggw. von viel überschüssigen NaCl. — 3. Nach Darst. (4) von a) bei Anwendung eines CO_2-Stromes, der, weniger gut, nur in einer Waschflasche mit H_2SO_4, getrocknet ist. — Smaragdgrüne, durchscheinende rhombische Kristalle. Colani. Rhombisch bipyramidal. a : b : c = 0.6766 : 1 : 0.4006. Kombination von m{110} und o{111}. (111) : (1$\bar{1}$1) = *38° 2′; (111) : ($\bar{1}$11) = *57° 36′; (111) : (110) = 54° 26′; (111) : (1$\bar{1}$0) = 77° 30′. De Schulten bei Colani. [Vgl. a. P. Groth (a. a. O., 847).] L. in Säuren Colani.

		nach	(1)	Colani (2)	(3)
Na_2O	13.0	9.7		11.1	11.2
UO_2	57.1	59.3	59.5	58.5	57.8
P_2O_5	29.8	30.6	29.4	30.0	30.2
Na_2O,UO_2,P_2O_5	99.9	99.6		99.6	99.2

Kleine Beimengungen von a). Colani.

c) $Na_{12}U_3(PO_4)_8$. — $Na_4P_2O_7$ gibt mit UO_2 [wie?] die Verb. c). — Grüne, durchscheinende Kristalle. Colani. Rhombisch; a : b : c = 0.5758 : 1 : 0.2157. Kombination von vorherrschend r{101}, untergeordnet m{110}, b{010}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *59° 52′; (110) : (101) = *72° 18′; (101) : ($\bar{1}$01) = 41° 4′. De Schulten bei Colani. [Vgl. a. P. Groth (a. a. O., 848).] L. in Säuren. Colani.

		Colani	
Na_2O	21.1	22.3	
UO_2	46.4	45.0	45.0
P_2O_5	32.3	32.6	32.9
$6Na_2O,3UO_2,4P_2O_5$	99.8	99.9	

B. *Natriumuranylphosphate.* a) *Natriumuranylorthophosphate.* α) *Von zweifelhafter Zusammensetzung.* — Wird überschüssiges Na_3PO_4 zu $(UO_2)(NO_3)_2$ oder letzteres zu überschüssigem Na_3PO_4 gefügt, so fällt ein dunkelgelber zusammengeballter Nd., der sich in überschüssigem Na_3PO_4 fast ganz wieder löst. — Der Nd. löst sich nicht in Wasser; Essigsäure zers. und zieht $Na_2U_2O_7$ aus. Werther (*J. prakt. Chem.* **43**, 329; *J. B.* **1847/1848**, 419). — Werther stellte die Formel $2Na(UO_2)PO_4,(UO_2)_3(PO_4)_2,6H_2O$ auf (gef. 14.45% P_2O_5, 18.84 $Na_2U_2O_7$, 5.83 H_2O; ber. 14.99, 18.48, 5.7), übersah aber, daß die gef. 69.41% UO_3 der Formel nicht entsprechen (ber. 76.03). Vielleicht ist der Nd. ein Gemenge. Jedenfalls ist dies der Fall mit dem bei teilweisem Lösen des Nd. in NaOH bleibenden Rückstande. Werther. — Über eine Verb. oder ein Gemenge von Uranylphosphat und Natriumphosphat, das zu Fluoreszenzversuchen dient, s. Stokes (*Chem. N.* **7**, 147; *J. B.* **1863**, 106). — UO_3 bildet mit $(NH_4)NaHPO_4$ in der innern Lötrohrflamme ein (besonders nach dem Abkühlen) schön grünes Glas, in der äußern auf Pt ein in der Hitze gelbes, nach dem Erkalten blaß grünlichgelbes. Berzelius.

β) $Na(UO_2)PO_4,3H_2O$[?]. — Konnte nach der beim Ammonium- und K-Salz [S. 1130 u. 1163] angewandten Methode nicht erhalten werden. Es bildete sich $(UO_2)HPO_4,3H_2O$. Lienau (*Dissert.*, 25).

γ) $Na_4(UO_2)(PO_4)_2$. — $Na_4P_2O_7$ löst große Mengen UO_3 und gibt, wenn man nicht den Sättigungspunkt erreicht hat, nur wasserlösliche Prodd.; bei genügender Menge des UO_3 läßt sich durch W. die Verb. in dendritischen Kristallen, öfters mit kubischen Einschlüssen, isolieren. Na_3PO_4 erzeugt dieselben Kristalle, denen ein wenig Natriumuranat beigemengt ist. Ouvrard (*Compt. rend.* **110**, 1336; *J. B.* **1890**, 497).

b) *Natriumuranylpyrophosphate.* α) *Von nicht angegebener Zusammensetzung.* — Der aus Uranylsalzen durch $Na_4P_2O_7$ gefällte Nd. löst sich in überschüssigem $Na_4P_2O_7$ mit rein gelber Farbe. Die Lsg. läßt sich zum dicken Gummi einengen, ohne zu kristallisieren, und wird weder durch H_2S noch durch $(NH_4)_2S$ gefällt. Persoz (*Ann. Chim. Phys.* [3] **65**, 163; *J. B.* **1847/48**, 353). L. in W. Wird aus dieser Lsg. durch Ammoniumsulfid nicht gefällt und bleibt auch beim Kochen in Lsg. — Der in einer Uranylsalz-Lsg. durch NH_3 und gelbes Ammoniumsulfid erzeugte braune Nd. von UO_2S löst sich leicht und völlig in $Na_4P_2O_7$-Lsg. Diese Lsg. bleibt sowohl bei längerem Stehen als auch bei längerem Kochen vollständig klar. KOH erzeugt in ihr keinen Niederschlag. Buchner (*Arch. Pharm.* **221**, (1883) 118).

β) $Na_2(UO_2)P_2O_7$. — Durch Zusammenschmelzen von UO_3 mit $NaPO_3$. — Schwefelgelbe glänzende monokline Prismen, schiefe Auslöschung bei 30°. Bei Ggw. von NaCl werden größere Kristalle erhalten. Ouvrard.

V. Uran, Natrium und Bor. — UO_3 gibt mit Borax in der innern Lötrohrflamme unter Reduktion zu UO_2 ein schmutzig grünes Glas, das bei Anwendung von genügend UO_3 durch schwaches stoßweises Blasen schwarz wird. In der äußern Flamme wird auf Pt ein dunkelgelbes Glas erhalten. Berzelius.

VI. Uran, Natrium und Kohlenstoff. A. *Natriumurankarbonate.* a) *Lötrohrreaktionen.* — U_3O_8 oder UO_3 löst sich vor dem Lötrohr auf Kohle nicht in Na_2CO_3, erteilt jedoch einer größeren Menge von Na_2CO_3, indem sich Natriumuranat darin verteilt, eine (auch im Reduktionsfeuer bleibende) gelbbraune Farbe und zieht sich bei größeren Mengen Na_2CO_3 damit in die Kohle, ohne Reduktion. Berzelius.

b) *Natriumuranylkarbonat.* $Na_4(UO_2)(CO_3)_3$. — 1. Der durch Na_2CO_3 in Lsgg. von Uranylsalzen erzeugte Nd. löst sich im Überschuß mit gelber Farbe. Ebelmen. Man röstet Pechblende, pulvert sie fein, verdampft mit einem Gemische von HNO_3 und HCl zur scharfen Trockne, erhitzt den wss. Auszug mit überschüssigem Na_2CO_3, läßt erkalten und dampft die Lsg. ein. Anthon (*Dingl.* **156**, 207, 288; *J. B.* **1860**, 698). — 2. Man dampft die Lsg. von Natriumuranat in erwärmtem wss. $NaHCO_3$ zur Kristallisation ein. Ebelmen. Man leitet durch die Suspension von $Na_2U_2O_7$ in wss. Na_2CO_3 gewaschenes CO_2, erhitzt die gelbe Lsg., um etwa vorhandenes $CaCO_3$ abzuscheiden, filtriert und dampft ein. Jeni (*C.-B.* **1871**, 220). — Kristallrinden. Ebelmen. Zitronengelbes körniges Kristallpulver. Anthon. Verliert bei gelindem Erhitzen etwas H_2O;

färbt sich bei weiterem Erhitzen noch vor der Glühhitze licht ziegelrot und verliert dabei viel CO_2, bei Rotglut noch mehr, aber selbst bei halbstündigem Rotglühen nicht alles. Anthon. Erhitzt man unter Umrühren bis zur gleichmäßigen hellziegelroten Färbung, so zieht W. aus dem Rückstande Na_2CO_3 aus und läßt reines $Na_2U_2O_7$ zurück. Jeni. Löst sich nur langsam in W. und liefert bei 15° eine gesättigte Lsg. von D. 1.161. Anthon.

			Anthon
$2Na_2O$	124	22.79	22.9
UO_3	288	52.94	52.7
$3CO_2$	132	24.27	23.7
$(H_2O$			0.7)
$2Na_2O,UO_3,3CO_2$	544	100.00	100.0

B. *Natriumuranylacetat.* a) *Allgemeines.* — Aequ. Leitfähigkeit (alle Zahlen mit 10^3 multipliziert) eines Gemisches von Natriumacetat mit Uranylacetat:

$\lambda_{Na}\ ^1/_8$ (Aequ. $NaC_2H_3O_2$) = 8.316 + λ_U ($^1/_n$ Aequ. $UO_2(C_2H_3O_2)_2$)

$^1/_n$ =	$^1/_8$	$^1/_{16}$	$^1/_{32}$	$^1/_{64}$	$^1/_{128}$	$^1/_{256}$	$^1/_{512}$
λ_U =	1.016	0.6469	0.4222	0.2742	0.1738	0.1051	0.0631
Berechnet	9.332	8.9629	8.7382	8.5902	8.4898	8.4211	8.3791
Gefunden	7.585	8.032	8.177	8.179	8.210	8.211	8.210

λ_{Na} ($^1/_{16}$ Aequ. $NaC_2H_3O_2$) = 1.205 + λ_U ($^1/_n$ Aequ. $UO_2(C_2H_3O_2)_2$)

$^1/_n$ =	$^1/_{16}$	$^1/_{32}$	$^1/_{64}$	$^1/_{128}$	$^1/_{256}$	$^1/_{512}$
λ_U =	0.6449	0.4185	0.2700	0.1685	0.1043	0.0633
Berechnet	1.8499	1.6235	1.4750	1.3735	1.3093	1.2684
Gefunden	1.430	1.319	1.255	1.224	1.210	1.204

Da die gef. Werte kleiner sind als die ber., sogar kleiner als die von reinem Natriumacetat, so liegen Komplex-Ionen vor. [Genaueres und Bestätigung dieser Annahme durch kryoskopische Verss., Unterss. über die Verdünnungswärmen der Salze, die sich der systematischen Wiedergabe entziehen, und graphische Darst. obiger Zahlen siehe im Original. Dort auch Unters. der Salze anderer organischer Säuren.] Dittrich (*Z. physik. Chem.* **29**, (1899) 499).

b) $Na(UO_2)(C_2H_3O_2)_3$. — Schon früher von Duflos erhalten. — Wird wie $(NH_4)(UO_2)(C_2H_3O_2)_3$ [S. 1141] dargestellt. — Tetraedrisch-pentagondodekaedrisch, gewöhnlich {111} mit Zuspitzung der Ecken durch {110} [vgl. a. P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1910**, III, 78], selten {100}, Johnsen (*N. Jahrb. Miner., Beilage* **23**, (1907) 243); untergeordnet {111}, Grailich (*Kryst.-opt. Unterss., Wien* **1858**, 151); auch Rhombendodekaeder. C. von Hauer (*Pogg.* **125**, (1865) 149). Zwillinge nach {111}, {211}, {110}. Gelb mit grüner Fluoreszenz. Johnsen. Drehungsvermögen für D 1.48°. Marbach (*Pogg.* **94**, (1855) 422). Brechungsindex für Na: n = 1.5014. Johnsen. Optische Anormalien: Wyroubоff (*Ann. Chim. Phys.* [6] **8**, (1886) 409). D. 2.562, Johnsen; Wertheim. 2.55. Boedeker u. Giesecke (*Die Beziehungen zwischen Dichte und Zus. bei festen und liquiden Stoffen, Leipzig* **1860**; *J. B.* **1860**, 17). Beim Glühen hinterbleiben 67.52% $Na_2U_2O_7$. (Mittel aus 3 Verss.; ber. 67.54). Wertheim. Die verd. wss. Lsg. verändert sich nicht bei monatelangem Stehen im zerstreuten Tageslichte. Beim Kochen am Rückflußkühler scheidet sich (mit um so besserer Ausbeute, je verdünnter die Lsg. ist) ein deutlich kristallinisches gelbes Pulver aus, wahrscheinlich durch etwas Na_2O verunreinigtes $(UO_2)(OH)_2,H_2O$. [Über das Verhalten der wss. Lsg. beim Eindampfen vgl. $Na_2O,5UO_3,5H_2O$ (S. 1174).] Zehenter (*Monatsh.* **21**, (1900) 235).

			Wertheim
Na_2O	62.4	6.61	6.44
$2UO_3$	576	60.99	60.36
$3C_4H_6O_3$	306	32.40	31.88
$Na_2(UO_2)(C_2H_3O_2)_3$	944.4	100.00	98.68

C. *Natriumuranoxalate.* a) *Natriumuranooxalate.* α) *Von unbekannter Zusammensetzung.* — Rossi (*Beitr. zur Kenntn. des vierwertigen Urans, Dissert., München* **1902**, 34) beschreibt ein Na-Salz von $U(C_2O_4)_2,6H_2O$ [S. 1135] von wenig einheitlichem Aussehen, das nicht analysiert und näher untersucht wurde.

β) $Na_2U_2(C_2O_4)_5,8H_2O$. — Wie das NH_4-Salz [S. 1142]. — Gef. 4.31% Na, 43.26 U, 10.79 C (ber. 4.15, 43.19, 10.82). Rossi.

b) *Natriumuranyloxalat.* α) *Allgemeines.* — Aequ. Leitfähigkeit [vgl. B,a)] eines Gemisches von Uranyloxalat und Natriumoxalat nach Dittrich:

		λ_{Na}				λ_U	berechnet	gefunden
1/128	$[1/2Na_2C_2O_4]$	0.8243	+	1/128	$[1/2(UO_2)C_2O_4]$	0.0558	0.8801	0.6816
1/128	„	0.8243	+	1/256	„	0.0296	0.8539	0.7310
1/128	„	0.8243	+	1/512	„	0.0164	0.8407	0.7676
1/128	„	0.8243	+	1/1024	„	0.0093	0.4223	0.7888
1/256	„	0.4130	+	1/128	„	0.0558	0.4688	0.3563
1/256	„	0.4130	+	1/256	„	0.0296	0.4426	0.3523
1/256	„	0.4130	+	1/512	„	0.0164	0.4294	0.3798
1/256	„	0.4130	+	1/1024	„	0.0093	0.4223	0.3976
1/512	„	0.2104	+	1/128	„	0.0558	0.2662	0.2085
1/512	„	0.2104	+	1/256	„	0.0296	0.2400	0.1909
1/512	„	0.2104	+	1/512	„	0.0164	0.2268	0.1871
1/512	„	0.2104	+	1/1024	„	0.0093	0.2197	0.1948

β) $Na_2(UO_2)(C_2O_4)_2,4H_2O$. — 1. Wie das NH_4- und K-Salz [S. 1143 u. 1167]. — 2. Nach der Methode von Ebelmen [S. 1143], die beim K-Salz nicht zum Ziele führt. Weniger rein als nach (1); muß mehrfach umkristallisiert werden. — Dünne feine glitzernde Blättchen. Gelb ins Grüne spielend. Nach (2) matte glanzlose Krusten. Lienau (*Beiträge zur Kenntnis der Uranylsalze, Dissert., Berlin (Leipzig)* **1898**, 51). Mol. (μ) und äq. (λ) Leitfähigkeit von Lsgg. mit υ l auf 1 g-Mol.:

υ	32	64	128	256	512	1024
μ	131.9	144.9	153.7	163.4	172.2	181.5
λ	66.0	72.5	76.9	81.7	86.1	90.8

$\lambda_{1024}-\lambda_{32}=24.8$, sodaß die Säure zweibasisch, die Verb. also komplex ist. Überführungszahlen für das Anion aus C_2O_3: n = 0.15, aus UO_3: n = 0.08, sodaß also die U-Ionen mit denen des C_2O_3 wandern; an der Kathode wird U durch NaOH gefällt. Lienau (*Dissert.*, 59).

		Lienau		
		nach	(1)	(2)
Na_2O	10.78	10.55	10.59	10.39	10.44
UO_3	49.90	49.58	49.61	49.83	49.82
C_2O_3	25.00	25.00	25.10	25.02	24.94
H_2O	14.32				
$Na_2O,UO_3,2C_2O_3,4H_2O$	100.00				

D. *Natriumuranyltartrat.* — Aequ. Leitfähigkeit [vgl. B,a)] eines Gemisches von Uranyltartrat mit Natriumtartrat nach Dittrich:

		λ_{Na}				λ_U	berechnet	gefunden
1/32	$[1/2Na_2H_4C_4O_6]$	2.5610	+	1/32	$[1/2(UO_2)H_4C_4O_6]$	1.1690	3.7300	2.209
1/32	„	2.5610	+	1/64	„	0.7365	3.2975	2.324
1/32	„	2.5610	+	1/128	„	0.4526	3.0136	2.416
1/32	„	2.5610	+	1/256	„	0.2687	2.8297	2.499
1/32	„	2.5610	+	1/512	„	0.1555	2.7165	2.513
1/32	„	2.5610	+	1/1024	„	0.0880	2.6490	2.521

Uran und Baryum.

I. Uran, Baryum und Sauerstoff, auch Schwefel. A. *Baryumuranate.* a) BaU_2O_7. *Baryumdiuranat.* — 1. Man fällt die sd. Lsg. von UO_2Cl_2 und $BaCl_2$ durch überschüssiges NH_3, wäscht den Nd. schnell mit sd. W., bevor sich $BaCO_3$ beimengt, trocknet und glüht. Arfvedson. Mit BaU_2O_7 fällt auch $(NH_4)_2U_2O_7$ nieder. Berzelius. — 2. Man fällt $(UO_2)(NO_3)_2$ durch überschüssiges Barytwasser und wäscht aus, so lange das W. noch Ba aufnimmt. Berzelius. Wertheim fällt Uranylacetat mit nicht ganz hinreichendem Barytwasser, um der Verunreinigung durch $BaCO_3$ vorzubeugen. Kühn (*Ann.* **41**, (1842) 337) kocht $(UO_2)(NO_3)_2$ mit einem großen Überschuß von Barytwasser. — 3. Man glüht Baryumuranylacetat. Wertheim (*J. prakt. Chem.* **29**, (1843) 220). — 4. Darst. und Eigenschaften wie bei CaU_2O_7 bzw. $CaUO_4$ (S. 1188), aber sehr schnell krist. zu erhalten. Ditte. — Gelbrot, nach dem Pulvern pomeranzengelb. Gibt beim Glühen in H W. ab und läßt ein bei gewöhnlicher Temp. entzündliches Gemenge von UO_2 und BaO zurück. Berzelius.

			Berzelius nach (2)	Wertheim (2) u. (3)	Kühn (2)
BaO	153	20.99	21.19	21.43	31.6
$2UO_3$	576	79.01	78.81	77.89	
$BaO,2UO_3$	729	100.00	100.00	99.32	

Kühn betrachtet die nach (2) dargestellte Verb. als $BaUO_4$ (ber. 32.24% BaO). Wahrscheinlicher enthielt sie $BaCO_3$.

b) $BaUO_4$. *Normales Baryumuranat.* — 1. Darst. und Eigenschaften wie bei $CaUO_4$ [S. 1188]; aber sehr schnell kristallisiert zu erhalten. Ditte (*Compt. rend.* **95**, (1882) 991). — 2. Wird die Lsg. des UO_2Cl_2 mit etwas $BaCl_2$ versetzt und die Fl. mit überschüssigem NH_3 behandelt, so fällt sofort dunkelgelbes $BaUO_4$ aus. Oechsner de Coninck (*Compt. rend.* **148**, 1769; *C.-B.* **1909** II, 503). — [Vgl. a. bei a).]

B. *Baryumperuranate.* a) $BaUO_5$. — Darst. u. Eigenschaften wie beim K-Salz [S. 1150]. — Gef. 33.44 bzw. 33.70% BaO (ber. 33.66). Oechsner de Coninck (*Bull. Acad. Belg.* **1909**, 173; *C.-B.* **1909** I, 1970).

b) $BaO_2(UO_4)_2,9H_2O$. — Aus $BaCl_2$ und der Lsg. des NH_4-Salzes [S. 1085]. Man trocknet über konz. H_2SO_4 und Natronkalk. — Gelbe Flocken, nach dem Trocknen kristallinisch; isotrop. Gibt [vgl. c)] bei Zers. mit H_2SO_4 10.78% H_2O_2, bei Zers. mit CO_2 6.87%, d. h. $^2/_3$ der Gesamtmenge. Melikoff u. Pissarjewsky (*Ber.* **30**, 2902; *J. B.* **1897**, 899).

c) $(BaO_2)_2UO_4,8H_2O$. — Durch Umsetzung von $(Na_2O_2)_2UO_4,9H_2O$ [S. 1176] mit $BaCl_2$, Trocknen über konz. H_2SO_4 und Natronkalk. — Orangefarben. Kristallinisch. Unter dem Polarisationsmikroskop isotrop, regulär und tetragonal. H_2SO_4 spaltet H_2O_2 ab (gef. 12.8%). Durch Behandeln der Suspension in W. mit CO_2 bildet sich einerseits H_2O_2 und $Ba(HCO_3)_2$, andrerseits freie Peruransäure, die mit CO_2 keine Spur von H_2O_2 liefert. Die Zers. ist von einem scharfen Farbenumschlag von Orange in Gelb begleitet. Im Filtrat finden sich 8.35% H_2O_2, d. h. $^2/_3$ der durch H_2SO_4 in Freiheit gesetzten Gesamtmenge. Melikoff u. Pissarjewsky.

b)	Melikoff u. Pissarjewsky Berechnet	Gefunden	c)	Melikoff u. Pissarjewsky Berechnet	Gefunden
Ba	14.59	14.87	Ba	34.86	35.24
U	51.12	51.44	U	30.53	30.32
H_2O_2	10.86	10.78	H_2O_2	12.97	12.80

C. *Baryumuranylsulfide.* a) *Braunes.* — Man fällt alkoh. $(UO_2)(NO_3)_2$ durch überschüssiges wss. BaS, wäscht den dunkelbraunroten Nd. schnell und bei möglichstem Luftabschluß durch Dekantieren mit 80- bis 90%ig. A., trocknet ihn nur teilweise in der Luftleere, füllt mit dem noch von A. durchfeuchteten Nd. ein Glas fast ganz und verschließt es hermetisch. — Wird an der Luft sehr bald ziegelrot [c)?]. L. in HCl unter Entw. von H_2S und milchiger Trübung durch abgeschiedenen S. Der in wss. Lsg. gebildete Nd. wird beim Waschen an der Luft, besonders bei Anwendung von w. W. schön hellorangefarben, anscheinend durch B. eines Baryumuranats. Remelé (*Pogg.* **124**, (1865) 159).

b) *Grünes.* $6BaS,UO_2S,xH_2O$(?). — Die schwarze Lsg. des UO_2S in wss. $(NH_4)_2S$ [S. 1090] gibt mit $Ba(NO_3)_2$ einen schmutzig grünen Nd. Mit möglichst k. W. (warmes färbt schmutziggelb) schnell zu waschen und in der Luftleere zu trocknen. — Gerät beim Erhitzen, auch nur auf 200°, plötzlich ins Glühen. Liefert beim Glühen im Tiegel viel S; der Rückstand, der u. a. $BaSO_4$ enthält, ist immer ungleichmäßig gefärbt. HCl entwickelt viel H_2S und scheidet gleichzeitig S ab. Der frisch gefällte Nd. geht bei Berührung mit W. und Luft in a) über, während die Fl. sich durch aufgelöstes BaS stark grün färbt [?]. Remelé.

c) *Baryumuranrot.* α) *Von zweifelhafter Zusammensetzung.* — In dem durch Kochen von Ammoniumuranrot [S. 1100] mit wss. $BaCl_2$ erhaltenen roten Prod. fand Patera 17.54% Ba, 60.85 U, 1.31 S, 6.59 H_2O. Er betrachtet es als analog der entsprechend erhaltenen K-Verb. [S. 1152], jedoch enthielt nach ihm α) viel $BaCO_3$ beigemengt.

β) $2BaO,5UO_3,H_2S_2,xH_2O$. β¹) *Mit 5 Mol. H_2O.* — Aus β²) durch Trocknen bei 100°. — Bei 165° Gewichtsverlust von 4.47% (ber. für 5 Mol. H_2O 4.50). Kohlschütter (*Ann.* **314**, 311; *C.-B.* **1901** I. 499).

β²) *Mit 10 Mol. H_2O.* — 100 ccm einer in 1 l 50 g $(UO_2)(NO_3)_2$ enthaltenden Lsg. werden allmählich unter Umschütteln mit so viel $Ba(OH)_2$-Lsg. versetzt, daß schwach saure Rk. bestehen bleibt. Es sind dazu etwa 50 ccm eines 3%igen Barytwassers erforderlich. In die Fl. mit der Abscheidung wird ein kräftiger H_2S-Strom eingeleitet. Nach kurzer Zeit schöner dunkelroter Nd., der sich auch bildet, wenn man nur so viel Barytwasser anwendet, daß eben Abscheidung beginnt, von den wenigen Flocken filtriert, und in das klare goldgelbe Filtrat H_2S einleitet. Der Nd. wird abgesaugt, nochmals in W. aufgerührt (Einleiten von CO_2 befördert das Absetzen) und durch Dekantieren gewaschen. Durch weitere Behandlung wie bei der gelben K-Verb. [S. 1153] nimmt das Prod. eine dunklere, unscheinbare Farbe an, beim späteren Behandeln mit CO_2 aber tritt die leuchtende karminrote Farbe wieder hervor. Man trocknet an der Luft. — Beständig gegen CO_2, H_2S, W. usw. Daher vielleicht als Malerfarbe geeignet. Kohlschütter.

β¹)	Berechnet	Kohlschütter Gefunden				β²)	Berechnet	Kohlschütter Gefunden
Ba	14.58	14.37	14.56	14.56	14.52	Ba	13.93	13.79
U	62.96	62.98	63.95	63.61	62.83	U	60.12	60.28
S	3.36	3.23	2.94			S	3.21	3.33

II. Uran, Baryum und Halogene, auch Phosphor. A. *Baryumuranylfluorid.* $Ba_3(UO_2)_2Fl_{10},2H_2O$. — Die Lsg. von $K_2(UO_2)Fl_5$ [S. 1158] gibt mit $BaCl_2$ einen voluminösen, allmählich kristallinisch werdenden Nd., der mit k. W. zu waschen und bei 100° zu trocknen ist. Enthält das Kaliumsalz freies KFl, so mischt sich dem Nd. $BaFl_2$ bei. — Orangegelb. Beim Erhitzen im Rohr entweicht W. und bei höherer Temp. HFl. Schmilzt während der Zers. nicht. Heißes W. löst nur Spuren. Verd. Säuren lösen leicht. H_2SO_4 fällt aus dieser Lsg. $BaSO_4$; NH_3 scheidet aus dem Filtrat Ammoniumuranat ab. Bolton.

			Bolton (Mittel)
3Ba	411	34.80	34.60
2U	480	40.64	41.45
4O	64	5.42	
10Fl	190	16.09	15.90
$2H_2O$	36	3.05	3.40
$Ba_3(UO_2)_2Fl_{10},2H_2O$	1181	100.00	

B. *Baryumuranchloride.* a) *Baryumuranochlorid.* $BaUCl_6$. — Darst. analog der des K_2UCl_6 [S. 1159]. Das $BaCl_2$ ist vorher in trocknem HCl (wegen seiner geringen Beständigkeit) zu trocknen. — Dunkler grün als K_2UCl_6. Schmelzbar ohne Entw. von Dämpfen. Hygroskopisch. Die grüne wss. Lsg. oxydiert sich an der Luft schwer (erst in mehreren Tagen ist die Umwandlung in b) vollständig); dissoziiert schon bei gewöhnlicher Temp. und scheidet beim Konzentrieren nicht a) ab. Aloy (*Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 264; *Rech. sur l'U et ses composés, Thèse* **21**, *Toulouse* (*Paris*) 1901, 18).

		Aloy	
Ba	23.2	23.1	23.3
U	40.6	40.0	40.1
Cl	36.1	36.8	36.2
$BaUCl_6$	99.9	99.9	99.6

b) *Baryumuranichlorid.* — S. unter a).

C. *Baryumuranphosphate.* a) *Baryumuranophosphat.* $BaU(PO_4)_2$. — 1. Wie $CaU(PO_4)_2$ [S. 1189]. Um B. von UO_2,P_2O_5 zu vermeiden und ein homogenes Prod. zu erhalten, ist sehr starkes Erhitzen notwendig. — 2. Durch Schmelzen einer Mischung von 1 T. Na_2UCl_6, 3 T. $Ba_2P_2O_7$ und 10 T. wasserfreiem $BaCl_2$. — Grüne glänzende Blättchen mit hexagonalen Umrissen, zu klein zur Messung, pleochroitisch nach den beiden optischen Achsen, Achsenebene senkrecht zur Oberfläche der Abplattung. A. Colani (*Ann. Chim. Phys.* [8] **12**, (1907) 59.

b) *Baryumuranylphosphat.* $Ba(UO_2)_2(PO_4)_2,xH_2O$. α) *Mit 8 Mol. H_2O.* — In der Natur als *Uranocircit* [s. S. 1047]. Wurde früher für Kalkuranit gehalten, bis die Analysen von Georgi, Imai und Winkler die angegebene Zus. feststellten. Gelbgrüne, zweiachsige, wahrscheinlich rhombische Kristalle. Spez. Gew. 3.53. Weisbach (*Jahrb. Sachsen* **1877**; *N. Jahrb. Miner.* **1877**, 406; *J. B.* **1877**, 1303); Winkler (*J. prakt. Chem.* [2] **16**, 91; *Z. Kryst.* **1**, 394; *J. B.* **1877**, 1302).

β) *Mit 10 Mol. H_2O.* — Wie γ) [ohne Anw. von HNO_3?], nur daß die Lsg. vor der Hinzufügung der H_3PO_4 stark verd. wird. — Kristallinisch; gelbe Tafeln. Blinkoff (*Beitr. zur Kenntnis kondensierter Uranylverbb., Dissert., Bern* **1906**, 16).

		Colani				Blinkoff
a)		nach (1)	(2)	b, β)		
BaO	26.9	27.2	27.0	BaO	14.55	14.96
UO_2	47.9	48.1	48.0	UO_3	54.80	
P_2O_5	25.0	24.5	25.3	P_2O_5	13.31	13.37
				H_2O	17.12	17.09
BaO,UO_2,P_2O_5	99.8	99.8	100.3	$BaO,2UO_3,P_2O_5,10H_2O$	99.78	

γ) *Mit 13 Mol. H_2O.* — Aus einer Lsg. von Baryumuranat in Essigsäure und einigen Tropfen HNO_3 durch H_3PO_4 in den ber. Mengen nach längerem Stehen. — Gelb. Blinkoff.

			Blinkoff	
BaO	13.62	13.53	13.10	12.69
UO_3	51.29			
P_2O_5	12.64	13.42	11.84	13.31
H_2O	22.43	21.58	21.58	21.58
$BaO,2UO_3,P_2O_5,13H_2O$	99.98			

III. Uran, Baryum und Kohlenstoff. A. *Baryumuranikarbonat.* $BaO,2UO_3,2CO_2,xH_2O$. α) *Mit 5 Mol. H_2O.* — Die Lsg. von 10 g $(UO_2)(NO_3)_2$ wird mit $Ba(OH)_2$ gefällt, der Nd. ausgewaschen und seine Suspension in 200 ccm W. mit CO_2 unter Druck behandelt. Man trocknet an der Luft. — Beim Kochen mit W. Zers. unter Entw. von CO_2 und B. eines kristallinischen Pulvers [von welcher Zus.?]. Blinkoff.

β) *Mit 8 Mol. H_2O.* — Wie α) bei doppelter Verd. — Verhält sich gegen W. wie α). Blinkoff.

α)		Blinkoff			β)		Blinkoff	
BaO	16.84	15.84	15.02	15.13	BaO	15.92	15.67	15.68
UO_3	63.50	66.93	65.07	66.14	UO_3	59.93	59.30	58.61
CO_2	9.70	8.21	8.59	8.49	CO_2	9.15	10.48	10.48
H_2O	9.91				H_2O	14.98		
$BaO,2UO_3,2CO_2,5H_2O$	100.95				$BaO,2UO_3,2CO_2,8H_2O$	99.98		

[Bei α) ist im Original für UO_3 69.50 ber.; dies ist wohl ein Druckfehler.]

B. *Baryumuranylacetat.* $Ba(UO_2)_2(C_2H_3O_2)_6,6H_2O$. — Darst. wie bei $Na_2(UO_2)_2(C_2H_3O_2)_6$ [S. 1181]. — Gelbe kleine, leicht in W. l. Flitter. (Form nicht zu bestimmen. Rammelsberg (*Ber. Berl. Akad.* **1884**, 857; *Wied. Ann.* **24**, (1885) 293).) Verliert bei 275° das H_2O und wird rotgelb. Hinterläßt beim Glühen an der Luft BaU_2O_7. Wertheim (*J. prakt. Chem.* **29**, (1843) 209).

			Wertheim
BaO	153.2	13.40	13.48
$2UO_3$	576	50.38	50.17
$3C_4H_6O_3$	306	26.77	26.89
$6H_2O$	108	9.45	9.23
$Ba(UO_2)_2(C_2H_3O_2)_6,6H_2O$	1143.2	100.00	99.77

C. *Baryumuranoxalate.* a) *Baryumuranooxalat.* $Ba_2U(C_2O_4)_4,xH_2O$. α) *Mit 6 Mol. H_2O.* — Durch Zusatz einer zur Fällung nicht ganz hinreichenden Menge $BaCl_2$ zu einer Lsg. von $K_4U(C_2O_4)_4$. — Rotviolette Kristalle, u. Mk. lange splitterige Nadeln. Bei 105° schon nach kaum merklichem Gewichtsverlust Grünfärbung, die an der Luft schnell in die ursprüngliche (annähernd komplementäre) Farbe übergeht. Kohlschütter (*Ber.* **34**, (1901) 3619).

β) *Mit 9 Mol. H_2O.* — Aus der Lsg. von $K_4U(C_2O_4)_4$ durch $BaCl_2$. — Weißer flockiger Nd., der beim Erwärmen schnell blaßviolett, schön kristallinisch wird. Die Farbe ist für ein Uranosalz sehr überraschend. Unl. in 10%ig. HCl. Stärkere HCl zers. schließlich zum grünen Oxalat. Beim Erwärmen mit Alkalisulfat-Lsg. entsteht $BaSO_4$ und das Alkalisalz der Uranooxalsäure. Kohlschütter u. Rossi (*Ber.* **34**, 1472; *C.-B.* **1901** II, 190); Rossi (*Beitr. zur Kenntnis das vierwert. U, Dissert., München* **1902**, 35).

α)	Berechnet	Kohlschütter Gefunden	β)	Berechnet	Kohlschütter u. Rossi Gefunden
Ba	28.13	27.97	BaO	29.84	29.36
U	24.64	24.83	UO_2	26.40	26.40
C	9.85	9.34	C_2O_3	28.01	28.55

b) *Baryumuranyloxalate.* — Durch Zusatz von h. $BaCl_2$-Lsg. zu h. Lsg. der Lienauschen Alkaliuranyloxalate bilden sich verschiedene Salze, deren Analysen zu sehr gewagten Formeln führen:

α) $BaO,UO_3,2C_2O_3,14H_2O$.
β) $3BaO,3UO_3,7C_2O_3,23^1/_2H_2O$.
γ) $4BaO,3UO_3,7C_2O_3,38^1/_2H_2O$.
δ) $5BaO,3UO_3,7C_2O_3,20H_2O$.

[Analysenzahlen im Original.] Lienau (*Dissert.*, 55).

Uran und Strontium.

A. *Strontiumuranate.* a) SrU_2O_7. *Strontiumdiuranat.* α) *Wasserfrei.* — 1. Darst. und Eigenschaften wie bei CaU_2O_7 bzw. $CaUO_4$ [S. 1188]. Noch schwerer kristallisierbar als diese. DITTE (*Compt. rend.* **95**, (1882) 991). — 2. Durch starkes Glühen von β). — Braunrot. Swl. in W., l. in allen Säuren, besonders Oxalsäure. J. (*Österr.-ung. Z. Zucker-Ind.* **25**, 443; *C.-B.* **1896** II, 512; *J. B.* **1896**, 2139).

		J.
Sr	12.851	12.582
O	2.355	2.836
UO_3	84.794	84.582
$SrO,2UO_3$	100.000	100.000

β) *Mit 1 Mol. H_2O.* — Durch Zusatz von $(UO_2)(NO_3)_2$ zu $Sr(OH)_2$ in Lsgg. — Orangegelb. Gibt leicht H_2O ab. Swl. in W., l. in allen Säuren, besonders Oxalsäure. Aus letzterer Lsg. beim Eindampfen lange zerfließliche Nadeln. — Gef. 11.972% Sr, 84.936 UO_3, 2.703 H_2O, 4.497 Glühverlust. J.

b) $SrUO_4$. *Normales Strontiumuranat.* — 1. Darst. und Eigenschaften wie bei $CaUO_4$ nach Darst. (1) [S. 1188]; kristallisiert noch langsamer als dieses. DITTE. — 2. Entsprechend Darst. (2) von $BaUO_4$ [S. 1183]. OECHSNER DE CONINCK.

B. *Strontiumuranrot.* — Ammoniumuranrot verhält sich gegen $SrCl_2$ wie gegen $BaCl_2$ [S. 1184]. PATERA. — Dunkelrot. (Übergangsfarbe zwischen dem Carmin des Baryumuranrots und dem lebhaften Orangerot des Calciumuranrots). KOHLSCHÜTTER (*Ann.* **314**, 311; *C.-B.* **1901** I, 499).

C. *Strontiumuranchloride.* a) *Strontiumuranochlorid.* $SrUCl_6$. — Wie $BaUCl_6$ [S. 1185]. ALOY.

		ALOY	
Sr	16.1	17.2	17.1
U	44.5	44.0	43.8
Cl	39.4	38.5	38.9
$SrUCl_6$	100.0	99.7	99.8

Es wurde zu viel Sr gef., weil die Dissoziation des $SrCl_2$ bei der Darst. der Verb. selbst im trocknem HCl nicht gänzlich vermieden werden kann. ALOY.

b) *Strontiumuranichlorid.* — Die Lsg. von a) oxydiert sich langsam an der Luft. ALOY.

D. *Strontiumuranphosphate.* a) *Strontiumuranophosphat.* $SrU(PO_4)_2$. — Darst. und Eigenschaften wie bei $CaU(PO_4)_2$ [S. 1189]. A. COLANI (*Ann. Chim. Phys.* [8] **12**, (1907) 59). — Rhombisch: a : b : c = 1.474 : 1 : 1.165. Täfelchen nach a{100}, begrenzt von q{011} und r{101}. (011) : (01$\bar{1}$) = *81°17′; (101) : (100) = *51°41′; (101) : (011) : = 59°16′. Deutlicher Pleochroismus auf a; Ebene der optischen Achsen c{001}. DE SCHULTEN bei COLANI. [Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 849).] — Gef. 20.9% SrO, 51.9 UO_2, 27.2 P_2O_5 (ber. 19.9, 52.6, 27.4). COLANI.

b) *Strontiumuraniphosphate.* α) $SrO,4UO_3,2P_2O_5,21H_2O$. — Wie $Ba(UO_2)_2(PO_4)_2,13H_2O$ [S. 1185]. BLINKOFF.

β) $2SrO,5UO_3,2P_2O_5,24H_2O$. — Wie $Ba(UO_2)_2(PO_4)_2,10H_2O$. BLINKOFF.

α)		BLINKOFF
SrO	5.40	5.08
UO_3	60.08	
P_2O_5	14.81	15.09
H_2O	19.71	19.38
$SrO,4UO_3,2P_2O_5,21H_2O$	100.00	

β)		BLINKOFF
SrO	8.50	8.92
UO_3	59.14	
P_2O_5	11.66	12.16
H_2O	20.69	19.06
$2SrO,5UO_3,2P_2O_5,24H_2O$	99.99	

E. *Strontiumuranikarbonat.* $SrO,2UO_3,2CO_2,10H_2O$. — Wie die Ba-Verb. [S. 1185]. — Beim Kochen mit W. Zers. unter Entweichen von CO_2 und B. eines kristallinischen Pulvers. — Gef. 10.07% SrO, 62.61 UO_3, 10.42 CO_2 (ber. 10.60, 60.79, 9.28). Blinkoff.

F. *Strontiumuranylacetat.* $Sr(UO_2)_2(C_2H_3O_2)_6,6H_2O$. — Darst. wie bei $(NH_4)_2(UO_2)_2(C_2H_3O_2)_6,6H_2O$ [S. 1141]. Wertheim. Umkristallisieren unter Zusatz freier Essigsäure. Weselsky (*J. prakt. Chem.* **75**, (1858) 55). — Schwefelgelbe viergliedrige Kristalle, Weselsky; undeutlich, Wertheim; nicht meßbar. Rammelsberg (*Ber. Berl. Akad.* **1884**, 857; *Wied. Ann.* **24**, (1885) 293). Ditetragonal skalenoëdrisch. a : c = 1 : 0.3887. Kombination von o{111}, m{110} und Skalenoeder x{30.10.3}. (111) : (1$\bar{1}$1) = *39°50'; (111) : (110) = 61°12'; (30.10.3) : (30.$\bar{1}$0.3) = 35°46'; (30.10.3) : (110) = 29°40'. Grailich (*Krist.-opt. Unterss., Wien* **1858**, 161). [S. a. P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1910**, III, 84).] Sll. in Wasser. Wertheim. Die Lsg. effloresziert. Rammelsberg.

		Weselsky	
SrO	9.470	8.89	
UO_3	52.670	53.08	52.76
$C_4H_6O_3$	27.986		
H_2O	9.847		10.06
$Sr(UO_2)_2(C_2H_3O_2)_6,6H_2O$	99.973		

G. *Strontiumuranyloxalate.* — Sind nicht existenzfähig. Lienau (*Dissert.*, 58).

H. *Kaliumstrontiumuranooxalat.* $K_2SrU(C_2O_4)_4,8H_2O$. — Durch Versetzen einer Lsg. von überschüssigem $K_4U(C_2O_4)_4$ mit verd. $SrCl_2$-Lsg. — Blaßlilafarbene tafelförmige Aggregate. Rossi (*Beitr. zur Kenntn. des vierwert. U, Dissert., München* **1902**, 37).

	Berechnet	Rossi Gefunden		
K	8.66	8.74	9.13	
Sr	9.72	9.24	9.35	
U	28.58	26.47	26.45	
C	10.65	10.44	10.65	10.56 10.64

Die entsprechenden Na- und NH_4-Salze konnten nicht erhalten werden. Rossi.

Uran und Calcium.

A. *Calciumuranate und -peruranate.* — Das aus einer Ca enthaltenden sauren Uranylsalz-Lsg. durch NH_3 gefällte Uranihydroxyd enthält Calcium. Bucholz.

a) CaU_2O_7. *Calciumdiuranat.* — Durch Erhitzen von U_3O_8 mit $Ca(ClO_3)_2$. — Nicht kristallisiert. Sammelt sich beim Schmelzen mit NaCl oder $CaCl_2$ äußerst langsam zu einem Ring, aus dem die Verb. in grünlich gelben kristallisierten Blättchen isoliert werden kann. — Eigenschaften ähnlich denen von b). Ditte (*Compt. rend.* **95**, (1882) 990).

b) $CaUO_4$. *Normales Calciumuranat.* — 1. Nach Darst. (2) des $BaUO_4$ [S. 1183]. Oechsner de Coninck. — 2. Durch Erhitzen von U_3O_8 mit reinem von CaO freiem $CaCl_2$ entsteht äußerst langsam ein Ring von Kristallen und festem $CaCl_2$ (auf dem Tiegelboden bleibt wie bei der B. von Na_2UO_4 [S. 1175], ein Kristallgemenge von U_2O_5 und UO_2 zurück). Die Kristalle des Rings werden durch Waschen mit W. isoliert. — Grünlich gelbe Blättchen. Unl. in W., l. in verd. Säuren. Sehr strengflüssig. Bei langem Erhitzen auf helle Rotglut wird die Farbe tiefer, während die Verb. zugleich in verd. Säuren schwerer l. wird. Ditte.

c) *Calciumperuranate.* α) $CaUO_5$. — Darst. und Eigenschaften wie bei K_2UO_5 [S. 1150]. Konnte aber nicht ganz frei von $CaUO_4$ erhalten werden. Oechsner de Coninck (*Bull. Acad. Belg.* **1909**, 173; *C.-B.* **1909** I, 1970). [Nicht analysiert].

β) $(CaO_2)_2UO_4,10H_2O$. — Durch Umsetzung von $CaCl_2$ mit $(Na_2O_2)_2,UO_4$, $9H_2O$ [S. 1176]. — Hellgelbe mkr. rhombische Prismen. Mit H_2SO_4 Entw. von H_2O_2. Melikoff u. Pissarjewsky (*Ber.* **30**, 2902; *J. B.* **1897**, 899).

B. *Uran, Calcium und Schwefel.* a) *Calciumuranrot.* — Lebhaft orangerot. Kohlschütter (*Ann.* **314**, 311; *C.-B.* **1901** I, 499).

b) *Calciumuranylsulfat.* $Ca(UO_2)(SO_4)_2,15H_2O$ (?) — Natürlich als *Medjidit.* — Härte 2.5. Derb, von unvollkommen kristallinischer Struktur. Dunkelbernsteingelb, durchsichtig. L. Smith (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **5**, (1848) 337; *J. B.* **1847/48**, 1220).

C. *Calciumuranchloride.* a) *Calciumuranochlorid.* $CaUCl_6$. — Wie $BaUCl_6$ [S. 1185]. Aloy.

		Aloy	
Ca	8.1	8.9	8.5
U	48.7	48.2	48.4
Cl	43.1	42.7	43.0
$CaUCl_6$	99.9	99.8	99.9

b) *Calciumuranichlorid.* — Die grüne Lsg. von a) oxydiert sich langsam an der Luft. Aloy.

D. *Calciumuranphosphate.* D[1]. *Calciumuranophosphat.* $CaU(PO_4)_2$. — Durch Zusammenschmelzen von 1 T. $UO_2,2P_2O_5$ mit 5 T. wasserfreiem $CaCl_2$. — Grüne Kristalle. A. Colani (*Ann. Chim. Phys.* [8] **12**, (1907) 59). Monoklin prismatisch. a : b : c = 1.508 : 1 : 1.124. β = 93° 29′. Außer vorherrschendem a{100} noch n{210}, ω{11$\bar{1}$}, selten q{011} und (?){10$\bar{1}$}. (210) : (100) = 36° 58′; (11$\bar{1}$) : (100) = *61° 46′; (011) : (100) = 87° 41′; (11$\bar{1}$) : (210) = *39° 18′. Ebene der optischen Achsen ist b{010}. Deutlich pleochroitisch. A. De Schulten bei Colani (a. a. O., 40). [S. a. P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 848).] Unl. in Säuren. Colani.

		Colani.	
CaO	11.9	12.0	11.8
UO_2	57.8	57.2	58.0
P_2O_5	30.2	29.9	
CaO,UO_2,P_2O_5	99.9	99.1	

D[2]. *Calciumuranylphosphate.* a) $Ca(UO_2)_2(PO_4)_2,8H_2O$. — Der *Autunit* kristallisiert rhombisch bipyramidal. Meistens tafelförmige Kristalle. a : b : c = 0.9875 : 1 : 2.8517. Pseudotetragonale Kombinationen {001}, {101}, {011}, untergeordnet zuweilen {112}, {110}. Sehr vollkommen spaltbar nach {001}. Negative Doppelbrechung. Ebene der optischen Achsen {010}; erste Mittellinie c-Achse; 2E = 59° bis 60°. Descloizeaux (*Ann. Min.* [5] **11**, 261; **14**, 339; *J. B.* **1857**, 687; **1858**, 724). [Vgl. a. P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 849).] Spez. Gew. 3.05 bis 3.19. Härte 2 bis 2.5. Halbdiamantglänzend, nur die Pyramide zeigt Perlglanz. Zitronen- bis schwefelgelb, durchscheinend. Analysen von Berzelius (*Pogg.* **1**, (1824) 383); Laugier (*Ann. Chim. Phys.* **24**, (1806) 239); Peligot (*Ann. Chim. Phys.* [3] **5**, (1842) 5); Pisani (*Compt. rend.* **52**, (1861) 817).

b) $3CaO,5UO_3,2P_2O_5,16H_2O$. — Nach der Lienau'schen Methode [vgl. $NH_4(UO_2)PO_4$, $3H_2O$ (S. 1130)] nicht erhältlich. Auch nicht aus einem Gemisch von $Ca(C_2H_3O_2)_2$ und $(UO_2)(C_2H_3O_2)_2$ oder aus einer essigsauren Lsg. von Calciumuranat mit H_3PO_4. — In HNO_3 gelöstes Calciumphosphat wird mit wss. Lsg von $(UO_2)(NO_3)_2$ in dem Verhältnis zusammengebracht, daß auf 1 Mol. CaO 2 Mol. UO_3 kommen, und die Mischung im Schießrohr 2 Tage je 8 Stunden lang auf 200° erhitzt. — Gelbe quadratische Täfelchen. — Gef. 8.35 % CaO, 13.89 P_2O_5, 13.31 H_2O (ber. 7.70, 13.03, 13.21). Blinkoff (*Beitr. zur Kenntnis kondens. Uranylsalze, Dissert., Bern* **1906**, 14).

c) $Ca(UO_2)H_2(PO_4)_2,xH_2O$. α) *Mit 2*, β) *mit 3*, γ) *mit 4 Mol.* H_2O. — Vermischt man $(UO_2)(NO_3)_2$ mit überschüssigem $CaHPO_4$ in konz. wss. Lsg., so scheiden sich sehr bald zitronengelbe Kristallkrusten ab, die γ) bei der B. bei 50° bis 60° 4 Mol., β) bei der B. bei 100° 3 Mol., α) bei der B. bei 250° (im geschlossenen Rohr) 2 Mol. Kristall-H_2O enthalten. Bei überschüssigem $(UO_2)(NO_3)_2$ ist der Nd. frei von Ca. — Erhitzen mit Wasser verwandelt nicht in a). Debray.

α)			Debray
CaO	56	10.37	11.0
UO_3	288	53.33	51.5
P_2O_5	142	26.30	
$3H_2O$	54	10.00	9.9
$CaO,UO_3,P_2O_5,3H_2O$	540	100.00	

β)			Debray
CaO	56	10.04	12.5
UO_3	288	51.61	50.7
P_2O_5	142	25.45	
$4H_2O$	72	12.90	13.4
$CaO,UO_3,P_2O_5,4H_2O$	558	100.00	

γ)			Debray
CaO	56	9.72	9.5
UO_3	288	50.00	47.5
P_2O_5	142	24.65	
$5H_2O$	90	15.63	16.2
$CaO,UO_3,P_2O_5,5H_2O$	576	100.00	

E. *Calciumurankarbonate.* E[1]. *Calciumuranokarbonat.* $Ca_2U(CO_3)_4,10H_2O$. — Mineralisch als zeisiggrüner, kleinkörniger Überzug auf Uranpecherz, von der Härte 2.5 bis 3. Analysen von Lindacker (*Jahrb. geol. Reichsanst.* **4**, 221; *J. B.* **1853**, 849).

E[2]. *Calciumuranylkarbonate.* a) $2CaO,4UO_3,3CO_2,22H_2O$. — Durch Behandeln einer Suspension von 10 g Calciumuranat in etwa 400 ccm W. mit CO_2 bei 10 Atm. — Hellgelbe quadratische Täfelchen. Verhalten gegen W. wie bei b, α). Blinkoff. (*Dissert.*, 34).

b) $CaO,UO_3,2CO_2,xH_2O$. *Bzw.* $Ca(UO_2)(CO_3)_2,xH_2O$. α) *Mit 10 Mol.* H_2O. — Entsteht wie a) mit 800 ccm W. nach fast 2 Jahren. — Beim Kochen mit W. zers. unter Entw. von CO_2 und B. eines kristallinischen Pulvers. Blinkoff.

a)		Blinkoff	
CaO	6.25	6.98	6.94
UO_3	64.28	60.84	59.67
CO_2	7.36	7.59	7.81
H_2O	22.09		
$2CaO,4UO_3,3CO_2,22H_2O$	99.98		

b, α)			Blinkoff
CaO	56.0	9.17	9.78
UO_3	286.5	46.93	46.81
$2CO_2$	88.0	14.42	14.86
$10H_2O$	182.0	29.38	
$CaO,UO_3,2CO_2,10H_2O$	610.5	100.00	

β) *Mit 20 Mol.* H_2O. — Der *Liebigit* bildet schön apfelgrüne Warzen. Härte 2 bis 2.5. Durchsichtig. Von glasigem Bruche. Analysen von J. L. Smith (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **5**, 336; **11**, 259; *J. B.* **1847/48**, 1226; **1851**, 819).

F. *Calciumuranylacetat.* $Ca(UO_2)_2(C_2H_3O_2)_6,6H_2O$. — Weselsky (*J. prakt. Chem.* **75**, (1858), 55), der das Salz zuerst darstellte, nimmt 8 Mol. H_2O an. — Wie das NH_4-Salz [S. 1141]. Wertheim. Umkristallisieren wie beim Sr-Salz [S. 1188]. Weselsky. — Schwefelgelbe luftbeständige Kristalle. Weselsky. Rhombisch bipyramidal; $a:b:c = 0.9798:1:0.3865$. Beobachtete Formen o{111} und c{001} vorherrschend; untergeordnet m{110}, a{100}, b{010} und einige nicht ganz sicher gestellte Formen. $(110):(1\bar{1}0) = *88°\,50'$; $(111):(001) = *28°\,55'$; $(111):(\bar{1}11) = 39°\,34'$; $(111):(\bar{1}11) = 40°\,24'$. Ohne deutliche Spaltbarkeit. Gelb, ohne erkennbaren Pleochroismus. Grünlichblaue Fluoreszenz. Positive Doppelbrechung; Ebene der optischen Achsen a{100}; Erste Mittellinie b-Achse; $\rho < \upsilon$. Grailich (*Kryst.-opt. Unterss., Wien* **1858**, 151). Im Innern Zwillingslamellen. Lang (*Ber. Wien. Akad.* **31**, (1858) 105). [S. a. P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1910**, III, 84).] Sehr kleine undeutliche, Wertheim, Kristalle aus der stark effloreszierenden Lsg. Rammelsberg (*Ber. Berl. Akad.* **1884**,

867; *Wied. Ann.* **24**, (1885) 293). Wird bei 200° wasserfrei. Weselsky. Ll. in Wasser. Wertheim.

	Berechnet für die Verb. mit $8H_2O$	mit $7H_2O$	mit $6H_2O$	Rammelsberg	
Ca	3.70	3.76	3.82	3.90	
U	44.36	45.11	45.89	45.23	45.49
O	5.91	6.01	6.12		
$C_2H_3O_2$	32.72	33.28	33.85		
H_2O	13.31	11.84	10.32	10.98	
	100.00	100.00	100.00		

			Weseltky	
CaO	5.175	5.57	5.346	
UO_3	53.234		53.73	52.83
$C_4H_6O_3$	28.281			
H_2O	13.310	12.611		
$Ca(UO_2)_2(C_2H_3O_2)_6,8H_2O$	100.000			

G. *Calciumuranoxalate.* a) *Calciumuranooxalat.* $CaU_2H_2(C_2O_4)_6.24H_2O$. — Durch Zusatz von $CaCl_2$-Lsg. und Oxalsäure zu einer, von Alkali- und Ammoniumsalz freien, HCl-sauren Uranochlorid-Lsg., wie man sie durch Reduktion von Uranylacetat mit Cu und HCl erhält. — Feine weiße, teils büschelförmig vereinigte, lange Nadeln. Rossi.

	Berechnet	Rossi Gefunden	
Ca	2.67	2.84	2.96
U	32.00	31.52	31.77 31.72
C	9.62	10.15	10.29

b) *Calciumuranyloxalate.* — Sind. ebenso wie die Sr-Verbb., nicht existenzfähig. Lienau.

c) *Alkalicalciumuranooxalate.* — Salze der Orthouranooxalsäure. — α) $K_2CaU(C_2O_4)_4.8H_2O$. — Wie das Sr-Salz dargestellt. — Schön rotviolett, kristallinisch. Rossi (*Dissert.*, 39). Monokline Täfelchen von {100}, mit b{010}, c{001}, q{011}. q : q = etwa 74°. Spaltbar nach b. Dichroismus: parallel b tiefviolett, senkrecht zu b hellgrünlich. Slavík bei Rossi. Etwas l. in W. Aus der Lsg. unverändert kristallisierbar. Die Lsg. zeigt dieselben grünroten Absorptionserscheinungen wie die NH_4- und Alkali-Salze der Uranooxalsäure. Rossi.

β) $Na_2CaU(C_2O_4)_4$. — Durch Zusatz von gesättigter NaCl-Lsg. zur h. wss. konz. Lsg. von α). — Monokline kleine Nadeln, etwas heller als α). Rossi. Wahrscheinlich mit α) isomorph. Dünne Nadeln von {100}, b{010}, q{011}. q : q = 76°. Spaltbar nach b; Dichroismus: parallel b violett, senkrecht zu b fast farblos. Slavík. [Vgl. a. P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1910**, III, 135).]

α)	Berechnet		Rossi Gefunden			β)	Berechnet	Rossi Gefunden	
K	9.14	9.19	9.10	9.56		Na	5.60	5.67	5.77
Ca	4.69	4.99	5.11	5.07		Ca	4.87	4.93	4.74
U	28.06	27.24	27.44	27.09		U	29.15	29.71	29.06
C	11.25	10.92	10.88	11.01	11.30	C	11.69	11.22	11.32

Uran und Magnesium.

A. *Magnesiumuranate.* a) MgU_2O_7. *Magnesiumdiuranat.* — Durch Glühen von $Mg(UO_2)_2(C_2H_3O_2)_6$. — Gelbbraun. Wertheim. — Der Nd., den NH_3 in den gemischten Lsgg. von $(UO_2)(NO_3)_2$ und $Mg(NO_3)_2$ erzeugt, enthält UO_3, Mg und NH_3. Berzelius.

b) $MgUO_4$. *Normales Magnesiumuranat.* — 1. Darst. entsprechend der von Na_2UO_4 [S. 1175]. Ditte (*Compt. rend.* **95**, (1882) 990). — 2. Analog Darst. (2) von $BaUO_4$ [S. 1183]. Oechsner de Coninck.

B. *Magnesiumuranylsulfat.* $Mg(UO_2)(SO_4)_2,5H_2O$. — Aus einer äquimol. Mischung der Komponenten. — Kristalle. Oechsner de Coninck u. Chauvenet (*Bull. Acad. Belg.* **1905**, 182; *C.-B.* **1905** II, 207).

C. *Magnesiumuranylacetat.* $Mg(UO_2)_2(C_2H_3O_2)_6,xH_2O$. α) *Mit 7 Mol. H_2O.* — Nach V. von Lang (*Ber. Wien. Akad.* **31**, (1858) 107) mit 6, nach Wertheim mit 8, nach Grailich (a. a. O., 162) mit 10 Mol. H_2O. [Vgl. die kristallographischen Angaben.] — 1. Wie das NH_4-Salz [S. 1141]. Wertheim. — 2. Aus der gemeinsamen Lsg. beider Acetate. — 3. Durch Kochen von wss. $(UO_2)(NO_3)_2$ mit MgO und Auflösen des Nd. in Essigsäure. Rammelsberg (*Ber. Berl. Akad.* **1884**, 869). — Rektanguläre Prismen. Wertheim. Rhombisch bipyramidal. a : b : c = 0.8946 : 1 : 0.9923. o{111} und c{001} vorherrschend, ferner s{102}, b{010}. c zickzackförmig parallel den Kanten c o gestreift. (111) : (1$\bar{1}$1) = *67°12′; (111) : (001) = *56°6′; (111) : ($\bar{1}$11) = 76°26′; (102) : ($\bar{1}$02) = 58°2′. Grailich. Isomorph den entsprechenden Zn-, Ni-, Co-Salzen mit 7 Mol. H_2O. Deshalb auch hier 7 Mol. H_2O anzunehmen. Rammelsberg. Negative Doppelbrechung. Ebene der optischen Achsen c; erste Mittellinie a-Achse; 2 E = etwa 100°. $\rho < \upsilon$. Von Lang. [Vgl. a. P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1910**, III, 82).] Hinterläßt beim Glühen an der Luft MgU_2O_7. Wertheim.

				Rammelsberg					Wertheim (Mittel)
Mg	24	2.29	2.19		2.41	2.32	2.33	MgO	3.88
2U	480	45.80	44.60		44.97	43.32	44.87	UO_3	53.85
4O	64	6.11							
$6C_2H_3O_2$	354	33.78		33.79			34.12	$C_4H_6O_3$	28.92
$7H_2O$	126	12.02	12.45	12.75			13.82	H_2O	13.82
	1048	100.00							100.47

$Mg(UO_2)_2(C_2H_3O_2)_6,7H_2O$

β) *Mit 12 Mol. H_2O.* — Bildet sich sowohl bei Tempp. nahe 0° als auch beim Verdunsten einer Lsg. bei mittlerer Temp. Rammelsberg (*Ber. Berl. Akad.* **1884**, 857; *Wied. Ann.* **24**, (1885) 293). Umkristallisieren wie beim Sr-Salz. Weselsky. — Rhombisch bipyramidal. a : b : c = 0.7467 : 1 : 0.5082. Beobachtete Formen: m{110}, o{111}, r{101}, b{010}, x{232}, y{616}. Wechselnder Habitus. (110) : (1$\bar{1}$0) = *73°30′; (111) : (1$\bar{1}$1) = *45°36′; (111) : ($\bar{1}$11) = 62°30′; (111) : (110) = 49°40′; (101) : ($\bar{1}$01) = 68°28′; (232) : (010) = 74°21′; (616) : (010) = 86°0′. Rammelsberg (a. a. O.; *Die neuest. Fortschr. d. kryst. Chem., Leipzig* **1857**, 142). Sehr starke smaragdgrüne Fluoreszenz. Grailich (a. a. O., 104). Negative Doppelbrechung. Optische Achsenebene a{100}; erste Mittellinie c-Achse; 2 E = 13° (rot), $10^1/_2{}^0$ (blau). V. von Lang (*Ber. Wien. Akad.* [II^a] **108**, (1899) 52). [Vgl. a. P. Groth (a. a. O., 84).] Stark dichroitisch. Verwittert leicht. Verliert über konz. H_2SO_4 50% des H_2O, bei 200° den Rest. Weselsky. Oft sehr ansehnliche Kristalle, die indes an der Oberfläche schnell verwittern. Rammelsberg.

			Rammelsberg					Weselsky
Mg	24	2.11	2.17				MgO	3.515 3.71
2U	480	42.18	42.27				UO_3	50.615 50.72
4O	64	5.62					$C_4H_6O_3$	28.889
$6C_2H_3O_2$	354	31.11						
$12H_2O$	216	18.98	19.30	17.69	16.73	17.68	H_2O	18.981 19.18
$Mg(UO_2)_2(C_2H_3O_2)_6,12H_2O$	1138	100.00						100.000

D. *Natriummagnesiumuranylacetat.* $NaMg(UO_2)_3(C_2H_3O_2)_9,9H_2O$. — 1. Aus einer schwach essigsauren Lsg. von Magnesiumuranylacetat und einer sehr geringen Menge eines Natriumsalzes. Streng (*24. Ber. Oberhess. Ges. Natur-*

u. Heilk., 56; *Z. Mikr.* **3**, 129; *C.-B.* **1886**, 488). [Vgl. a. bei $7MoO_3,3UO_3$, S. 1199]. — 2. Aus gemeinsamer Lsg. von Magnesiumacetat und gewöhnlichem Uranylacetat (Natriumacetat braucht kaum zugefügt zu werden, da das Uranylacetat schon eine hinreichende Menge davon als Verunreinigung enthält) [vgl. hierzu auch S. 1134] nach nicht zu starkem Eindampfen. R. Erb (*N. Jahrb. Miner. Beil.* **6**, (1889) 120). — U. Mk. farblose rhomboedrische Kriställchen [Formen im Original], Streng [von Erb irrtümlich für trigonal gehalten; sein Rhomboeder {100} entspricht den unten angegebenen Formen s u. S, {1$\bar{1}$1} den Formen r u. R. Groth (a. a. O., 85)]. Schwefelgelbe, glasglänzende Kriställchen. Monoklin prismatisch; tafelige Kristalle nach c{001} mit zahlreichen Randflächen, s{10$\bar{2}$}, S{134}, r{101}, R{13$\bar{2}$}, o{111}, ω{11$\bar{1}$}, q{021}, m{110}, x{131}. a : b : c = 0.5276 : 1 : 1.0008; β = 90°13′. (110) : (1$\bar{1}$0) = 55°38′; (101) : (001) = *62°2′; ($\bar{1}$02) : (001) = *43°12′; (111) : (001) = 64°51′; (111) : (11$\bar{1}$) = 49°58′; (131) : (001) = 74°10′; (131) : (13$\bar{1}$) = 108°51′; ($\bar{1}$32) : (001) = *60°22′; (13$\bar{2}$) ($\bar{1}$32) = 94°34′; (134) : (001) = 41°36′. Schwache negative Doppelbrechung; Ebene der optischen Achsen senkrecht auf b; erste Mittellinie um $70^1/_2{}^0$ gegen die c-Achse im stumpfen Winkel β geneigt; 2E = $105^1/_2{}^0$, ohne merkliche Dispersion Bei 15° erhält man einfache monokline Krystalle, die aber bei Berührung oder Erwärmung in komplizierte lamellare Zwillingskristalle übergehen. Bei anderen Tempp. entstehen immer Zwillinge und Drillinge von pseudohexagonalem Habitus. Beim Erwärmen gehen die Kristalle unter B. von immer zahlreicheren Zwillingslamellen bei 50° in optisch einachsige, hexagonale über. Wyrouboff (*Bull. soc. franç. minér.* **24**, (1901) 93). Wandelt sich bei Atm.-Druck und 27.5° aus dem monoklinen, pseudohexagonalen Zustand in den hexagonalen ohne Volumenänderung um. Beide Modifikationen haben einen sehr verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten. Bei 53 kg/qcm ist die Umwandlungs-Temp. 30° und die Volumenvergrößerung etwa 2%. Bei Atm.-Druck keine Wärmetönung. Steinmetz (*Z. physik. Chem.* **52**, 449; *C.-B.* **1905** II, 590). Wird an der Luft trübe. Erb. Swl. in W., fast unl. in abs. Alkohol. Streng. 100 T. W. lösen 3.818 g, 100 T. A., D. 0.795, 0.023 g. Erb. — Gef. 1.52% Na, 1.59 Mg, 46.40 U, 6.17 O, 34.13 $C_2H_3O_2$, 10.60 H_2O (ber. 1.47, 1.54, 46.27, 6.17, 34.13, 10.41). Glührückstand gef. 60.47% (ber. 60.09). Erb.

Uran und Beryllium.

Berylliumuranylacetat. $Be(UO_2)(C_2H_3O_2)_4,2H_2O$. — Aus der gemeinsamen Lsg. beider Acetate bei starker Konz. — Gelbe undeutliche Kristalle. Luftbeständig. Ll. in Wasser. — Gef. 2.06% Be, 43.07 U (ber. 1.68, 43.38). Rammelsberg (*Ber. Berl. Akad.* **1884**, 857; *Wied. Ann.* **24**, (1885) 293).

Uran und Silicium.

A. *Uransilicid.* USi_2. — Auf aluminothermischem Wege aus einem Gemisch von 250 g Al, 250 g S, 180 g SiO_2 und 56 g U_3O_8. Der metallische Anteil der Rk.-M. wird abwechselnd mit h. 10%ig. HCl und verd. NaOH behandelt, das zurückbleibende stark schillernde Kristallpulver durch ganz kurze Einw. von konz. HCl und h. HNO_3 von den Aluminium-Uranlegierungen befreit und schließlich mit verd. NaOH, verd. HCl und W. gewaschen. — Hellgraues metallisch glänzendes Kristallpulver; u. Mk. Würfel. D.° S. Cl reagiert bei etwa 500°. Schm. Alkalihydroxyd und -karbonate verwandeln bei Rotglut in Alkalisilikat und Uranat. $KHSO_4$ reagiert oberhalb seines F. nur langsam. Oxydationsmittel und Alkalilaugen wirken wenig. L. in

konz. HFl, unl. in HNO_3, H_2SO_4, HCl und Königswasser. Defacqz (*Compt. rend.* **147**, (1908) 1050; *Bull. soc. chim.* [4] **5**, (1909) 3; *C.-B.* **1909** I, 135, 729).

			Defacqz	
U	80.83	80.19	79.73	80.83
Si	19.16		20.04	19.55
(Al		0.81	Spuren	Spuren
USi_2	99.99		99.77	100.38

B. *Uranisilikat.* $UO_3,7SiO_2$. — Durch Vermischen einer Uranisalz-Lsg. 1 : 10 mit dem gleichen Vol. einer auf die Hälfte verd. Wasserglas-Lsg. von 38° Bé. als kristallinischer Niederschlag. Borntträger (*D. Chem. Ztg.* **8**, 186; *J. B.* **1893**, 401; *C.-B.* **1893** II, 254).

C. *Uransilicofluoride.* a) *Uranosilicofluorid.* — H_2SiFl_6 gibt mit wss. UCl_4-Lsg. einen blaugrünen gelatinösen Nd. Die Fl. bleibt bei vorwaltender H_2SiFl_6 blaugrün gefärbt. — Der Nd. gibt beim Erhitzen unter Luftabschluß H_2O und HFl ab und bildet durch Zers. von $SiFl_4$ ein Sublimat von SiO_2. KOH verändert wenig. Nach dem Trocknen swl. in Säuren. Rammelsberg.

b) *Uranisilicofluorid.* — L. in W. und in Alkohol. Stolba (*Z. anal. Chem.* **3**, (1864) 72).

D. *Calciumuranylsilikate.* a) $CaO,3UO_3,3SiO_2,9H_2O$. — Der *Uranotil* bildet sehr feine zitronengelbe Nadeln, radial zu sternförmigen Aggregaten geordnet. Prismen, bei Zepharowich (*N. Jahrb. Miner.* **1870**, 780; *J. B.* **1870**, 1305) und Schrauf (*Miner. Mitt.* **1873**, 138; *J. B.* **1873**, 1179) wegen verschiedener Aufstellung abweichend. Triklin pinakoidale kleine Nadeln mit vorherrschenden {100} und {010}; vollkommen nach {111} spaltbar. $a : b : c = 0.6257 : 1 : 0.5943$. $\alpha = 87°41'$, $\beta = 85°18'$, $\gamma = 96°31'$. D. 3.8 bis 3.9. Zitronen- bis schwefelgelb mit sehr schwachem Pleochroismus. Pjatnitzky bei P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 445). Analysen: Boricky (*Ber.* **3**, 806; *J. B.* **1870**, 780). C. Winkler (*N. Jahrb. Miner.* **1873**, 276; *J. B.* **1873**, 1179). [S. a. Nachträge.]

b) $CaO,2UO_3,2SiO_2,6H_2O$. — Natürlich als *Uranophan* [s. S. 1047 und unter E.] — Ein Uranophan aus Stone Mountain, Georgia, mit 60.14% UO_3 war wohl mit Hyalit verunreinigt, wodurch die Zus. $CaO,2UO_3,3SiO_2,7H_2O$ wurde. T. L. Watson (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **13**, (1902) 464); *Z. Kryst.* **38**, (1904) 680).

E. *Kaliumcalciummagnesiumaluminiumuranylsilikat.* $5[K_2,Ca,Mg]O,2Al_2O_3,6UO_3,10SiO_2,28H_2O$. — Der *Uranophan* [s. S. 1047] ist meist derb, anscheinend amorph und dann zeisig- bis schwarzgrün; zuweilen treten blaß honiggelbe mikroskopische nadelförmige Kristalle auf, wahrscheinlich rhombisch und Kombinationen von {010}, {110}, {011}. $(110) : (1\bar{1}0) = 24°$; $(011) : (0\bar{1}1) =$ etwas weniger als 90°. Websky (*Z. Geol. Ges.* **11**, (1859) 384; **22**, (1870) 92). Spez. Gew. 2.65. Härte unter 3. Analysen des durch geringe Mengen verschiedener Metallsulfide und -telluride verunreinigten Minerals: Grundmann (*Z. Geol. Ges.* **11**, 384; **22**, 92; *J. B.* **1859**, 797; **1870**, 1304). Wahrscheinlich kein selbständiges Mineral, sondern identisch mit Uranotil. Naumann-Zirkel (*Elemente Miner.* 14. Aufl., 764).

Uran und Chrom.

I. Uran, Chrom und Sauerstoff, auch Stickstoff. A. *Uranochromit.* (?). — Wss. UCl_4 gibt mit K_2CrO_4 einen gelbbraunen in überschüssigem UCl_4 löslichen Nd., der ein Gemenge von Uranylchromat und Uranochromit zu sein scheint. Er gibt 23.7 bis 24.7% Cr_2O_3, 53.4 bis 54.6 UO_3 und zeigt 18.5% Glühverlust. Das Filtrat enthält CrO_3 und viel Uranioxyd. Rammelsberg.

B. *Uranylchromate.* a) *Allgemeines.* — Bei der Trennung des Cr vom U durch Br und NaOH nach Gibbs wird bekanntlich mit Na_2UO_4 auch etwas Uranylchromat mitgerissen. Da sich reines UO_3 ohne Rückstand in wss. CrO_3 löst, muß man annehmen, daß hierbei basische Uranylsalze oder Natriumuranylchromate entstehen. Danach verhält sich Uranylchromat in der Lsg., ähnlich vielen anderen Uranylsalzen, wie ein Gemisch der freien Uran- und Chromsäure. Auch Kohlschütter hat über die Konstitution der Uranylsalze die Ansicht ausgesprochen, sie seien Kondensationsprodd. der Uransäure mit anderen Säuren. Dies steht in Übereinstimmung mit ihren Löslichkeitsverhältnissen: $(UO_2)SO_4$ und $(UO_2)CrO_4$ sind l. in A., während fast alle Sulfate und Chromate in A. unl. sind. Orloff (*Chem. Ztg.* **31**, 375; *C.-B.* **1907** I, 1390).

b) *Basisch.* α) $UO_3,2(UO_2)CrO_4,8H_2O$. — Eine Lsg. von K_2CrO_4 gibt mit der Lsg. des $(UO_2)CrO_4$ oder eines anderen Uranylsalzes einen gelben kaliumfreien Nd., wahrscheinlich nach: $3(UO_2)CrO_4 + K_2CrO_4 = UO_3,2(UO_2)CrO_4 + K_2Cr_2O_7$. — Gef. (Mittel) 55.15% U, 15.66 CrO_3 (ber. 55.16, 15.35). Orloff.

β) $UO_3,(UO_2)CrO_4,6H_2O$. — Durch Fällen einer Lsg. von Uranylacetat mit K_2CrO_4-Lsg., Waschen und Trocknen bei 100°, wahrscheinlich nach: $2(UO_2)CrO_4 + K_2CrO_4 = UO_3,(UO_2)CrO_4 + K_2Cr_2O_7$. Orloff.

c) *Normal.* $(UO_2)CrO_4,xH_2O$. — K_2CrO_4 fällt $(UO_2)(NO_3)_2$ okergelb. Berzelius. So entsteht Kaliumuranylchromat [S. 1196]. Wiesner; Formánek.

α) *Mit 3 Mol. H_2O.* — Durch Auflösen von reinem UO_3 in wss. CrO_3 bis zur Sättigung und Abdunsten. — Gelbe Nadeln vom Aussehen des Natriumpikrats. L. in W. zu einer rein gelben Fl., 1 T. in 13.3 T. W. 3.9245 g Lsg. gaben 0.2745 g Trockenrückstand. Bei 120° getrocknet l. in W. ohne Rückstand, nach dem Eindampfen amorphe braune M., l. in W. mit brauner Farbe. L. in A. zu einer dunkelgelben Fl., langsam bei gewöhnlicher Temp., schneller bei mäßigem Erhitzen. Beim Kochen der alkoh. Lsg. Zers. unter Trübung und Ausscheidung eines braunen Nd. Ähnlich auch bei gewöhnlicher Temp. unter der Einw. des Sonnenlichtes. Aus dem Filtrat vom braunen Nd. nach dem Trocknen braune amorphe M., zum Teil l. in W. Enthält außer Uranylchromat auch Cr_2O_3 (wahrscheinlich Chromiuranat). Orloff.

β) *Mit 5½ Mol. H_2O.* — Durch Behandeln einer gelinde erwärmten konz. CrO_3-Lsg. mit überschüssigem $(UO_2)(OH)_2$ und Konzentrieren des klaren Filtrats auf dem Wasserbad. Man läßt erkalten und kristallisiert aus sd. W. um. — Goldgelbe seidenglänzende Nadeln, die zu kugelförmigen Aggregaten radial gruppiert sind. Verliert an der Luft teilweise das H_2O und zerfällt in ein gelbes amorphes Pulver; wird bei 200° wasserfrei. Bräunt sich bei gelindem Glühen und zerfällt teilweise in Cr_2O_3 und UO_3. Sll. in W. mit orangegelber Farbe. Durch diese wss. Lsg. werden nur Ag-, Pb-, Hg- und Bi-Lsgg. gefällt, andere Metallsalz-Lsgg. nicht. Über das Verhalten zu $AgNO_3$ s. $UO_2CrO_4,2Ag_2CrO_4$ (ds. Handb. V, **2**, 195]. Formánek (*Casopis českélo lékárniétwa* (*Böhm. pharm. Z.*) **12**, 117; *C.-B.* **1880**, 710; *Ann.* **257**, 102; *J. B.* **1890**, 584). Lösungswärme (für 1 Mol. auf 1000 bis 2500 Mol. H_2O bei 18° bis 20° im Mittel für 487 g) —6.3 Cal. Aloy (*Compt. rend.* **122**, (1896) 1541).

α)	Berechnet	Orloff Gefunden (Mittel aus 3 Analysen)
U	54.25	53.91
CrO_3	22.65	23.02
H_2O	12.23	12.09

β)		Formánek		
UO_3	59.10	59.04	59.63	59.24
CrO_3	20.61	20.84	20.57	21.15
H_2O	20.29	20.14		20.76
$2UO_3,2CrO_3,11H_2O$	100.00	100.02		101.15

d) *Sauer*(?). — Die gelbe, herb schmeckende Lsg. des Uranylkarbonats [mit Gehalt an Alkali?] in wss. CrO_3 liefert feuerrote, kleine würfelähnliche Kristalle und Dendriten. — Schm. in gelinder Glühhitze unter teilweiser Zers.; beim Auflösen des dunkelbraunen Rückstandes in W. bleiben etwas $Cr(OH)_3$ und Uraniuranooxyd zurück. John.

C. *Ammoniumuranylchromat.* $(NH_4)_2(UO_2)_2(CrO_4)_3,xH_2O$. α) *Mit 3 Mol. H_2O.* — Krist. manchmal aus der nach b) bereiteten Lsg., wahrscheinlich infolge verschiedener Temperaturverhältnisse. — Orangerot. Zerfällt an der Luft nach einiger Zeit in ein gelbes Pulver. Formánek.

		Formánek	
$(NH_4)_2O$	5.29	5.33	
UO_3	58.58	59.27	58.10
CrO_3	30.65	29.51	27.37
H_2O	5.48		
$(NH_4)_2O,2UO_3,3CrO_3,3H_2O$	100.00		

b) *Mit 6 Mol. H_2O.* — Durch Behandeln einer erwärmten CrO_3-Lsg. mit überschüssigem Ammoniumuranat, Abfiltrieren des ungelöst gebliebenen Anteils und Verdunsten der Lsg. über H_2SO_4. — Gelbe tafelförmige Kristalle. Nach Vrba monoklin prismatisch. $a:b:c = 0.8016:1:1.0196$; $\beta = 107°29'$. Gipskristallen ähnliche Kombination von b{010}, q{011}, m{110}, dicktafelig nach b. Gekrümmte Flächen. (110) : (010) = *52°36'; (011) : (010) = *45°48'; (011) : (110) = *53°31'. [S. a. P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**. II, 552).] Habitus und Winkelverhältnisse stimmen mit denen von $K_2(UO_2)_2(CrO_4)_3,6H_2O$ überein, mit dem es wohl isomorph ist. Zers. sich beim Glühen unter B. von Cr_2O_3 und UO_3. Zers. sich beim Kochen mit W. ähnlich wie II, A, a). Ll. in angesäuertem Wasser. Formánek.

		Formánek
$(NH_4)_2O$	5.02	4.77
UO_3	55.53	56.44
CrO_3	29.05	28.51
H_2O	10.40	
$(NH_4)_2O,2UO_3,3CrO_3,6H_2O$	100.00	

II. Alkaliuranylchromate. A. *Kaliumuranylchromate.* a) $K_2(UO_2)_2(CrO_4)_3,6H_2O$. — 1. Durch Versetzen von $(UO_2)(NO_3)_2$ (2 Mol.) mit K_2CrO_4 (1 Mol.) in Lsg. unter fortwährendem Umrühren. Der anfangs ausgeschiedene Nd. löst sich wieder auf. — 2. Durch Behandeln einer konz. gelinde erwärmten Lsg. von CrO_3 mit überschüssigem frisch bereitetem Kaliumuranat und Abfiltrieren des ungelöst gebliebenen Kaliumuranats. — Die nach (1) oder (2) erhaltenen Lsgg. werden über H_2SO_4 verdunstet. — Gelbe, tafel- bzw. säulenförmige Kristalle. Nach Vrba monoklin prismatisch. $a:b:c = 0.7566:1:0.9714$; $\beta = 107°22'$. Formen wie bei I, C, b) mit a{100}. Zwillinge nach a. (110) : (010) = *54°10'; (011) : (010) = *47°10'; (011) : (110) = *54°52'; (011) : $(0\bar{1}\bar{1})$ = 25°17'. [S. a. P. Groth.] Ll. in schwach angesäuertem W. Verwandelt sich beim Kochen mit W. in ein gelbes Pulver, ein alkaliärmeres Kaliumuranylchromat. Derartig durch Zers. mit sd. W. erhaltene Verbb. wechseln in der Zus. je nach der Menge des W. und der Kochdauer; in der Lsg. befindet sich stets K_2CrO_4. Formánek.

			Formánek		
K_2O	8.73	8.95	8.95		
UO_3	53.36	53.61	53.41	53.77	
CrO_3	27.92	28.12	27.88	27.86	27.49
H_2O	9.99	10.25	10.27	10.57	10.49
$K_2O,2UO_3,3CrO_3,6H_2O$	100.00	100.93	100.51		

b) $K_4(UO_2)_3(CrO_4)_5,7H_2O$. — Durch Fällen von $(UO_2)(NO_3)_2$ mit K_2CrO_4. Wiesner (*Anz. böhm. Naturf.-Vers.* **1882**, 61; *C.-B.* **1882**, 777).

c) $K_6(UO_2)_4(CrO_4)_7,7H_2O$. — Wie b). Wiesner.

d) $K_2(UO_2)(CrO_4)_2,H_2O$. — Wie b). Wiesner.

e) $K_2Cr_2O_7,3(UO_2)CrO_4,14H_2O$. — Wie b). — Goldgelbe seidenglänzende Nadeln. Wie b), c) und d) durch W. zersetzt. Wie jene wohl Zers.-Prod. einer primär fallenden Verb. durch Wasser. Wiesner.

B. *Natriumuranylchromat.* $Na_2(UO_2)_2(CrO_4)_3,10H_2O$. — Durch Behandeln einer gelinde erwärmten CrO_3-Lsg. mit überschüssigem Na_2UO_4 und Verdunsten der filtrierten Lsg. über H_2SO_4. Formánek; Rimbach (*Ber.* **37**, 461; *C.-B.* **1904** I, 860); Bürger (*Beitr. zur Kenntn. der Uranyldoppelsalze, Dissert., Bonn* **1904**, 50). — Gelbe kleine körnige, kristallographisch nicht bestimmbare Kriställchen. In W. leicht und vollständig löslich. Formánek. Gelbe warzige glänzende, an der Luft nicht zerfließliche Kristalle. W. zers. nicht, denn:

t	In 100 T. Lsg. gef. UO_2	Cr	$Na_2(UO_2)_2(CrO_4)_3$	In der Lsg. UO_2 : Cr
20°	25.57	7.35	52.52	1 : 299

Auf höhere Tempp. konnten die Verss. nicht ausgedehnt werden, da die Löslichkeitskurve anscheinend so stark ansteigt, daß die Lsg. eine sehr schwerfl. syrupartige Beschaffenheit annimmt, und genaue Trennung der Lsg. vom Bodenkörper untunlich wird. Rimbach. Bürger.

	Formánek			Berechnet	Rimbach Gefunden
Na_2O	5.54	5.78	UO_2	48.59	48.07
UO_3	51.47	51.79	Cr	13.99	14.02
CrO_3	26.93	27.08			
H_2O	16.06	16.25			
$Na_2O,2UO_3,3CrO_3,10H_2O$	100.00	100.90			

Uran und Wolfram.

A. *Uranwolframate.* A[1]. *Uranowolframat.* $UO_2,3WO_3,6H_2O$. — Saures Ammoniumwolframat [wahrscheinlich das gewöhnliche Salz (S. 742)] fällt wss. UCl_4 bräunlich. Die blaßgrüne Fl. enthält noch WO_3 mit etwas UO_3. — Sd. KOH entzieht dem feuchten Nd. sämtliches WO_3, dem getrockneten nur einen Teil; NH_3 entzieht auch dem feuchten nur einen Teil; glühendes Na_2CO_3 sämtliche Säure. HNO_3 löst das UO_2 als UO_3 und hinterläßt gelbe Wolframsäure, die UO_3 zurückhält. Färbt sich mit HCl blau und löst sich zu einer grünen Fl., aus der Alkalien Uranouranioxyd fällen. Unl. in konz. H_2SO_4. Rammelsberg.

			Rammelsberg
UO_2	272	25.28	25.88
$3WO_3$	696	64.68	64.84
$6H_2O$	108	10.04	9.25
$UO_2,3WO_3,6H_2O$	1076	100.00	99.97

A[2]. *Uranylwolframate.* a) *Von unbestimmter Natur.* — Hellgelb, Unl. in W., l. in $(NH_4)_2CO_3$ und in stärkeren Säuren. Berzelius.

b) *Basisch.* $UO_3,WO_3,2H_2O$. — Aus Uranylacetat und Na_2WO_4. — Gelber, amorpher Nd. Swl. in Wasser. Lefort (*Compt. rend.* **87**, 749; *J. B.* **1878**, 300).

c) *Normal.* $UO_3,3WO_3,5H_2O$. — Aus Uranylacetat und Natriumbiwolframat. Gelber Nd. Heller und löslicher in W. als b). Lefort.

B. *Ammoniumuranowolframat.* — Mit $5(NH_4)_2O,12WO_3$ werden ähnliche Resultate erhalten wie bei D.) u. E.) (S. 1198). Gibbs (*Am. Chem. J.* **17**, 174; *J. B.* **1895**, 716).

C. *Uranylborwolframat.* $3UO_3,2(9WO_3,B_2O_3),7+23H_2O$. — Durch doppelte Umsetzung von $(UO_2)SO_4$ und $2BaO,9WO_3,B_2O_3,19H_2O$ unter Zusatz von HCl und Verdampfen in trockner Luftleere. — Kristallinische harte

an den Gefäßwandungen außerordentlich fest haftende Krusten. D. der gesättigten Lsg. bei 15° etwa 3.15. Klein (*Bull. soc. chim.* [2] **36**, 207; *Compt. rend.* **93**, (1881) 494; *Ann. Chim. Phys.* [5] **28**, (1883) 391).

			Chrétien	
$3UO_3$	864	15.10	14.39	
$18WO_3$	4176	73.07	74.25	
$2B_2O_3$	140	2.39		
$7H_2O$	126	2.20	2.87	
$23H_2O$	414	7.24	7.25	7.14
$3UO_3,2(9WO_3,B_2O_3),7+23H_2O$	5720	100.00		

$UO_3,H_2O,9WO_3,B_2O_3,xH_2O$ scheint nicht zu kristallisieren. $2UO_3,9WO_3,B_2O_3,xH_2O$ und $UO_3,3H_2O,2(9WO_3,B_2O_3),xH_2O$ konnten nicht erhalten werden. Klein.

D. *Kaliumuranowolframat.* $9K_2O,6UO_2,8WO_3,34H_2O$. — Analog E.) erhalten. — Olivengrün, Kristallinisch. Unl. in h. W. und HCl. Fällt Ag und Hg aus ihren Nitraten. — Scheint doppelte Umsetzung mit $BaCl_2$ und $CaCl_2$ zu erfahren. Gibbs.

			Loeb bei Gibbs
$9K_2O$	846	17.12	
$6UO_2$	1626	32.92	33.21
$8WO_3$	1856	37.58	37.69
$34H_2O$	612	12.38	12.50
$9K_2O,6UO_2,8WO_3,34H_2O$	4940	100.00	

E. *Natriumuranowolframat.* $12Na_2O,6UO_2,8WO_3,25H_2O$. — Man löst UO_3 in verd. H_2SO_4, behandelt die Lsg. mit metallischem Zn, und das sich nach einiger Zeit ausscheidende graugrüne, in k. W. unl. Pulver (wahrscheinlich basisches Uranosulfat) mit einer Lsg. von $5Na_2O,12WO_3$, $28H_2O$. — Dunkelolivengrün, kristallinisch. Kochen mit HNO_3 oxydiert und gibt eine gelblich-weiße Mischung (oder vielleicht Verb.) von UO_3 und WO_3. Kochen mit Alkalihydroxyden zers. unter Abscheidung von UO_3 und B. von Natriumwolframat. Gibbs.

			Loeb bei Gibbs
$12Na_2O$	744	15.92	
$6UO_2$	1626	34.77	34.08
$8WO_3$	1856	39.69	40.09
$25H_2O$	450	9.62	9.47
$12Na_2O,6UO_2,8WO_3,25H_2O$	4676	100.00	

Uran und Molybdän.

A. *Uranmolybdän.* — Entsteht ähnlich wie E.) [S. 1200]. Stavenhagen u. Schuchard (*Ber.* **35**, 909; *C.-B.* **1902** I, 850).

B. *Uranmolybdate.* B[1]. *Uranomolybdat.* $U(MoO_4)_2$. α) *Wasserfrei.* — Durch Reduktion von $3UO_3,7MoO_3$ mit Methyl-, Äthyl- und höheren Alkoholen. [Vgl. a. unter B[2],a).] — Grün. — Gef. 42.52 % U, 34.32Mo (ber. 42.53, 34.40). Lancien (*Bull. sci. pharmacol.* **15**, 132; *C.-B.* **1908** I, 1763).

β) *Mit 3 Mol. H_2O* (?). — Überschüssiges wss. UCl_4 gibt mit Ammoniummolybdat einen grünschwarzen Nd. Die überstehende Fl. ist dunkelblau, weil sich ein Teil des UO_2 mit einem Teil des MoO_3 in gelöst bleibendes UO_3 und in blaues Molybdänoxyd verwandelt hat; fügt man daher zu dieser Fl. mehr Ammoniummolybdat, so entsteht ein dunkelblauer Nd., ein Gemenge von blauem Molybdänoxyd und Uranylmolybdat. Der grünschwarze Nd., der durch anhaltendes Waschen mit h. W. vom blauen Molybdänoxyd befreit ist, hinterläßt ein bräunliches Pulver

von β), das mit wenig Uranylmolybdat gemengt ist. — Verliert beim Glühen 9.07 % H_2O und schmilzt unter Sublimation von etwas MoO_3 zu einer gelbgrünen Kristallmasse. Außerdem enthält es 39.5 % UO_2. Kochendes KOH entzieht dem Pulver MoO_3 und hinterläßt dunkles UO_2, das etwas UO_3 enthält. HCl löst das Pulver mit grüner Farbe, die beim Verdünnen gelb wird. — Fällt man wss. UCl_4 durch überschüssiges Ammoniummolybdat, so entsteht ein geringer bräunlicher Nd., der schnell dunkelgrün wird und sich beim Erhitzen in der darüber stehenden dunkelgrünen Fl. löst. Rammelsberg.

B[2]. *Uranylmolybdate.* a) $(UO_2)MoO_4$. — Aus Uranylacetat und $(NH_4)_2MoO_4$ und Digeriren mit sd. W. nicht kristallisiert zu erhalten. Coloriano (*Bull. soc. chim.* [2] **50**, (1888) 451). — Durch Einw. von $(NH_4)_2MoO_4$ auf $(UO_2)(NO_3)_2$ in äquimol. Mengen. Ausbeute theoretisch. Lancien (*Compt. rend.* **144**, 1434; *Bull. sci. pharmacol.* **14**, 404; *C.-B.* **1907** II. 784). Das vollständige Auswaschen des Nd. bzw. die Trennung von NH_4NO_3 bereitet Schwierigkeiten. Von Bartel (*Chem. Ztg.* **31**, (1907) 1156; *C.-B.* **1908** I, 12). — Amorph. Bei der Darst. im Dunkeln weiß, im Licht gelb, Lancien; auch im Dunkeln schwach gelb. Von Bartel. Wird an feuchter Luft butterartig. Unl. in W., Methyl- und Äthylalkohol, Ae., Essigsäure, Chloroform, Benzol, Toluol. Methyl- und Äthylalkohol, sowie Essigsäure verwandeln in grünes Uranomolybdat. Längeres Kochen mit NH_3, KOH, NaOH färbt zuerst ziegelrot und liefert weiterhin ein grünes Oxyd. Ll. in HCl, H_2SO_4, HNO_3, $H_2S_2O_7$ mit grünlichgelber Fluorescenz. Beim Belichten ändern sich die physikalischen und chemischen Eigenschaften: Nach 30 Stunden goldgelb, unl. in HNO_3, die die Verb. nun nur noch weiß färbt. A. reduziert nicht mehr. Die Verb. ist radioaktiv. [Näheres hierüber bei Lancien und von Bartel.] — Gef. 55.3 % U, 22.2 Mo (ber. 55.3, 22.3). Lancien.

b) $3UO_3,7MoO_3$. *Uranylheptamolybdat.* — Wahrscheinlich Kondensation von Di- und Trimolybdat. — Durch Einw. von überschüssigem $3(NH_4)_2O,7MoO_3$ [S. 915] auf $(UO_2)(NO_3)_2$. — Käsiger Nd., der sich schnell absetzt. Gelbes amorphes Pulver, ziemlich beständig. Gibt bei starkem Erhitzen UO_3 und schwarzes U_2O_5. Die Mischung mit Kohlenpulver liefert vor dem Lötrohr U. Unl. in k. und h. W.; wird durch dessen Einw. butterartig. Mit überschüssigem H_2O zers. in a), UO_3 und MoO_3. Unl. in KOH, NaOH, NH_3, mit denen es bei längerem Erhitzen Uranate bildet. [Vgl. $Na_2U_2O_7$ (S. 1175).] Ll. in allen Mineralsäuren, k. u. h., mit schöner gelbgrüner Fluorescenz. Essigsäure, worin es unl. ist, reduziert zu a). Mit $(NH_4)_2S$ schwarzer Nd., unl. im Überschuß von $(NH_4)_2S$, l. in Mineral- und organischen Säuren. Mit $K_4Fe(CN)_6$ rotbrauner Nd. oder Färbung je nach Konz., die Rk. wird durch Ggw. von $(NH_4)_2C_2O_4$ verhindert; l. in h. verd. HCl. Mit $K_3Fe(CN)_6$ dunkelrotbrauner Nd., unl. im Überschuß. Mit KCN gelatinöser, dunkelgelber Nd., unl. im Überschuß. Mit Na_2HPO_4 in neutraler Lsg. gelber Nd. Mit H_2O_2 bei Ggw. von $(NH_4)_2CO_3$ Gelbfärbung, selten Nd. Mit H_2O_2 gibt eine 9 %ige Lsg. der Verb. in $H_2S_2O_7,H_2O$ oder $H_2SO_4,{}^1/_2H_2O$ in der Kälte und Wärme eine sehr stark grüne Färbung. (B. eines Uranylpermolybdats.) Die beiden letzten Rkk. besonders empfindlich. Bei Verdampfung der Lsg. in HCl erhält man Blaufärbung. (Reduktion von MoO_3 zu Mo_2O_5.) *Mikrochemische Rkk.:* Bei Behandlung der HCl-sauren Lsg. einer Mo-U-Verb. mit überschüssiger NaOH und Fällen mit Thalliumsulfat erhält man $Tl_2(MoO_4)$ [s. ds. Handb. IV, 1, 474]. HNO_3 zers. und hinterläßt beim Eintrocknen einen gelben Nd. von Thalliummolybdat. (Modifizierte Rk. von O. Ettinger (*Z. Chem. u. Pharm.* **1864**).) Die Lsg. gibt beim Fällen mit $NaC_2H_3O_2$ zahlreiche klargelbe tetraedrische Kristalle von Natriumuranylacetat [S. 1181]. Bei gleichzeitigem Hinzufügen einer Spur eines Mg-Salzes entsteht Natriummagnesiumuranylacetat (Modi-

fikation und Anwendung der Rk. von Streng [S. 1192]. [Im Original zu den einzelnen Rkk. mkr. Abbildungen.] — Gef. 38.51 % U, 36.02 Mo (ber. 38.57, 36.01). Lancien (*Bull. sci. pharmacol.* **15**, 132; *C.-B.* **1908** I, 1763).

c) $UO_3,8MoO_3$. *Uranyloctomolybdat.* α) *Wasserfrei.* — Man setzt eine Lsg. von 4 g $UO_3,7MoO_3$ in 20 g HNO_3 30 Stunden lang dem Sonnenlicht aus. 3.1801 g der Verb. b) bleiben in Lsg. Der unl. weiße Rückstand ist c, α). — Gef. 16.53 % U, 53.399 Mo (ber. 16.551, 53.407). Lancien.

β) *Mit 13 Mol. H_2O.* — 1. Durch Fällen von $3(NH_4)_2O,7MoO_3$ [S. 915] mit $(UO_2)(NO_3)_2$, Dekantieren, Lösen in reiner HNO_3 und Verdampfen bis zur Kristallhaut. — 2. Bildet sich auch, wenn man eine gesättigte Lsg. von a) einige Tage sich selbst überläßt. — Lange prismatische Nadeln, sehr oft in Zwillingsverwachsung. — Gef. 15.942 % U, 51.461 Mo (ber. 15.95, 51.48). Lancien.

C. *Uranylsulfomolybdate.* — Uranylsalze geben mit K_2MoS_4 einen dunkelbraunen luftbeständigen Nd., mit K_2MoS_5 ein dunkelrotes Pulver. Berzelius.

D. *Uranyljodmolybdat.* $2UO_3,3MoO_3,2J_2O_5,6H_2O$[?]. — [Im Original lautet die Formel: $2UO_3,3MoO_3,4J_2O_5,3H_2O$. Doch muß nach den ber. und gef. Zahlen der Analyse von Chrétien die hier gegebene Formel angenommen werden.] — Durch Zusatz von 1 Mol. $(UO_2)(NO_3)_2$ zu einer verd. k. Lsg. von 1 Mol. $2MoO_3,J_2O_5,2H_2O$ [S. 951]. — Gelb, kristallinisch. Wirkt energisch auf das polarisierte Licht. Chrétien (*Ann. Chim. Phys.* [7] **15**, (1898) 358).

		Chrétien					
UO_3	30.41	30.45					
MoO_3	24.89	24.95					
J	38.48	29.25	38.37	29.22	38.32	29.23	38.33
O		9.12		9.1		9.1	
H_2O	6.22	6.31					
$2UO_3,3MoO_3,2J_2O_5,6H_2O$	100.00	100.08					

[Im Original ist statt 100.08 addiert 100.04.]

E. *Uranmolybdänchromtitanid.* — Nach dem aluminothermischem Verf. von Goldschmidt mit der Abänderung, daß die Metalloxyde mit A. zu einem dicken Brei angerührt werden. Zündung entweder nach Goldschmidt oder elektrisch oder durch rauchloses Geschützpulver. Die Temp. konnte durch Anwendung von Knallgasöfen gesteigert werden. Hierfür war aber kein geeignetes Tiegelmaterial zu beschaffen. U erteilt der Schlacke gelbes Leuchten, das durch Anwesenheit von Flußspat erhöht wird. Stavenhagen u. Schuchard (*Ber.* **35**, 909; *C.-B.* **1902** I, 850).

Dr. Haas u. Dr. Kieser.

Nachträge und Berichtigungen.

TITAN.

Literatur — Auf S. 2 ist hinter Z. 11 v. o. einzufügen:

Weiss, L. u. H. Kaiser. *Z. anorg. Chem.* **65**, (1910) 345. [Die im folgenden hinter Weiss u. Kaiser in Klammern angegebenen Zahlen bedeuten die Seite in dieser Veröffentlichung.]

I. Geschichte. — In den Abschnitt auf S. 2 ist an entsprechender Stelle einzufügen. — Lampadius (*Prakt. Chem. Abh.* **2**, (1797) 124) erhielt durch Reduktion von natürlichem TiO_2 mit C im Thontiegel durch $1^1/_2$-stündiges Erhitzen über dem Gebläse eine dunkel kupferbraune, streng fl. M., die er für Ti ansah. Auch Laugier (*Schw.* **19**, (1817) 60) glaubte in den goldgelben Kristallen, die er bei Reduktion mit Öl in Höhlungen der mittleren Lage gewann, das Metall erhalten zu haben, während sie jedenfalls identisch mit den schon vorher bekannten „Hochofenkristallen" waren. Diese hielt auch Wollaston (*Schw.* **41**, (1823) 83) für Ti, dessen Darst. (aus K_2TiFl_6) erst [vgl. a. S. 16] Berzelius 1825 [vgl. S. 14] gelang, nachdem H. Rose gezeigt hatte, daß die von Klaproth und seinen Nachfolgern für TiO_2 gehaltenen Prodd. Verbb. mit K seien, und nachdem er zuerst reines TiO_2 [vgl. S. 11] dargestellt hatte. In dem nach dem Verf. von Berzelius und ähnlichen erhaltenen amorphen Ti erblickt Winkler (*Ber.* **23**, (1890) 2661) ein Gemenge niederer Oxyde. E. A. Schneider (*Z. anorg. Chem.* **8**, (1894) 81) erkennt die Berechtigung dieser Ansicht an, spricht aber der, daß das Rk.-Prod. aus K_2TiFl_6 und Na amorphes Ti sei, dieselbe Berechtigung zu. Von Verss., krist. Ti zu erhalten, haben die von Nilson u. Pettersen 1887 [vgl. S. 15, 16] die besten Ergebnisse geliefert. Weiss u. Kaiser (345).

II. Vorkommen. — Hinter S. 2, Zeile 28 v. u. sind folgende allgemeine Angaben über Titan-Mineralien einzufügen. — Kemp (*School. Min.*) bringt eine Zusammenstellung über die nach ihrer Massenhaftigkeit und ihrem Eisenreichtum möglicherweise nutzbaren Lager von titanhaltigen Magneteisenerzen [vgl. a. unter II, B.)], in die er auch die Ilmenit [S. 4 u. S. 1202] führenden oder sogar hauptsächlich aus Titaneisen bestehenden Massen einbezieht. Am ehesten werden die Sanderze im Hüttenbetriebe Verwendung finden können. Alle normalen Lagerstätten titanhaltiger Eisenerze stehen in einem Abhängigkeitsverhältnisse zu protogenen Silikatgesteinen, die als das Muttergestein jener angesehen werden können. Alle titanhaltigen massigen Magnetiterzkörper (mit Ausnahme der Sanderze) stehen nach Charakter und Entstehung in eng geschlossener Verwandtschaft und bilden einen bestimmten Erzkörpertypus. Lane (*St. u. Eisen* **20**, 377; *Z. angew. Chem.* **13**, (1900) 646). — Titanhaltige Mineralien finden sich in Schweden, Norwegen, in den Vereinigten Staaten, Kanada. Sie enthalten 10% bis 40% Ti, wenig P und S, 35% bis 60% Fe. Delville (*Rev. gén. Chim. pure appl.* **9**, (1905) 302; *Eng. Min. J.* **80**, (1905) 589; *Z. angew. Chem.* **19**, (1906) 1557). — Über die polymorphen TiO_2-Mineralien und die isomorphen Körper: Sollas (*Proc. Roy. Soc.* [A] **80**, 267; *C.-B.* **1908** I, 1736). — V. von Ti-Mineralien in Usambara. Baum (*St. u. Eisen* **29**, 1619; *C.-B.* **1909** II, 1942).

b) *Ti führende Mineralien.* — In diesem Abschnitt auf S. 2 bis 8 sind die folgenden Mineralien neu einzufügen oder die Angaben über die schon erwähnten durch die neuen zu ergänzen.

Aeschynit. [S. a. bei Nb und Ta (ds. Handb. VI).]

Arizonit. Ferrimetatitanat. Von Hackferry, Arizona, mit 58.26% TiO_2. Chase Palmer (*Am. J. sci.* (*Sill.*) Okt. **1909**) [auch bei F. W. Clarke (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **419**, (1910) 298)]. [Im folgenden bedeuten die Zahlen in Klammern hinter Clarke die Seitenzahlen im *U. St. Geol. Surv. Bull.* **419**.]

Blomstrandit. Uranhaltiges Niobtitanat mit 18.30% TiO_2. Grünlichbraun im Gegensatz zu dem schwarzen schwedischen Mineral. Im zers. Pegmatit von Ambolotara bei Betafo (Madagaskar). Lacroix (*Bull. soc. franç. minér.* **33**, (1910) 321; *C.-B.* **1911** I, 680).

Delorenzit, $UO_2,2FeO,Y_2O_3,24TiO_2$, ähnlich dem Polykras und Yttrokrasit. Rhombisch (0.3375 : 1 : 0.3412), lamellar ausgebildet. Härte 5.5 bis 6. D. etwa 4.7. Schwarz, in dünnen Splittern hell kastanienbraun, durchsichtig. Zerbrechlich mit muscheligem Bruch. Vor dem Lötrohr unschmelzbar. Enthält 66.03% TiO_2. Im Pegmatit von Caveggia, Val Vigezzo (Piemont). Zambonini (*Z. Kryst.* **45**, 76; *C.-B.* **1908** II, 344).

Epistolit. Im wesentlichen Natriumtitansiliconiobat. 7.22% TiO_2. Um Julianehaab, Grönland. [Näheres unter Nb und Si, ds. Handb. VI.]

Euxenit. Die reinsten Stücke einer Probe aus Brevig unterscheiden sich vom typischen Euxenit durch einen sehr hohen Titangehalt (45.74%) und nähern sich der Zus. $2RO,3TiO_2$. K. A. Hofmann (*Ber.* **43**, 2631; *C.-B.* **1910** II, 1629). Euxenit ist uranhaltiges Niobtitanat mit 19.10% TiO_2. Nur selten krist. Äußerlich meist in eine gelbe erdige M. umgewandelt, blauschwarz. D. 4.862. Im zers. Pegmatit von Ambolotara bei Betafo (Madagaskar). [Analyse a. a. O.] Lacroix. Im Euxenit aus dem Sötersdal (Südnorwegen) mit 31.05% TiO_2. Lange (*Z. Naturw.* **82**, (1910) 1; *C.-B.* **1911** I, 751).

Ilmenit. Auf der vorletzten Zeile dieses Abschnitts lies „Doby" statt „Daby". Auf der letzten Zeile füge an: D. eines Materials aus Kragerö (mit 49.68% TiO_2) 4.614, aus dem Ilmengebirge (mit 47.68% TiO_2) 4.852, aus Tvedestrand (mit 21.58% TiO_2) 4.910, aus Snarum (mit 5.66% TiO_2) 5.041. G. Doby u. G. Melczer (*Z. Kryst.* **39**, (1904) 540). Aus Elliott County, Kentucky, mit 49.32% TiO_2. T. M. Chatard bei Diller (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **38**) [auch bei F. W. Clarke (298)]. Aus Brasilien mit 41.64% TiO_2 nach Abzug einer Titanitbeimengung von 16.74%. Azéma (*Bull. soc. franç. minér.* **34**, 29; *C.-B.* **1911** I, 1241).

Leukosphenit. $Na_4Ba(TiO)_2(Si_2O_5)_5$. Bei Narsarsuk im Fjord von Tunugdliarfik, Süd-Grönland. G. Flink (*Meddelelser om Grönland* **24**, (1899) 9; *Z. Kryst.* **34**, (1901) 673).

Molengraaffit. Aus Lujauriten (Transvaal) mit 27.70% TiO_2. Brouwer (*C.-B. Miner.* **1911**, 129; *C.-B.* **1911** I, 1242).

Nigrin, Ferritit anat. Aus dem Orthoklas von Polanka bei Chrudim, D. 4.48, mit 28.30% Fe_2O_3, 70.05% TiO_2, außerdem 0.12 MgO, 0.62 FeO, 0.76 SiO_2, Summe 99.86. F. Kovář (*Z. chem. Ind. Prag* **1902**; *Z. Kryst.* **39**, (1904) 399).

Pyrochlor. Auf Z. 7 dieses Abschnitts lies *Förhandl.* **15**, (1893) statt „**15**, (1883)". Pyrochlor aus Quarzpegmatit mit 2.88% TiO_2. S. Weidmann (*Wisconsin Geol. Nat. Hist. Bull.* **16**, 1; *N. Jahrb. Miner.* **1909** I, 226; *C.-B.* **1909** II, 470). [S. a. unter Nb und Ta (ds. Handb., VI).]

Rosenbuschit. Auf Z. 1 dieses Abschnitts lies „**9**, (1887)" statt „**9**, (1857)".

Titanit. Der von Ischia ist radioaktiv. Piutti (*Rad.* **7**, 178; *C.-B.* **1910** II, 832). Titanit von Rauris: Seisser (*Z. Kryst.* **47**, 321; *C.-B.* **1910** I, 1743). Bruckmoser (*Ber. Wien. Akad.* **116**, (1908) 1653; *N. Jahrb. Miner.* **1910** I, 35; *C.-B.* **1910** I, 1173).

Titanomagnetit. Die Existenz ist fraglich. Ist in vielen Fällen eine mechanische Mischung von Magnetit und Ilmenit. J. H. L. Vogt (*Z. prakt. Geol.* **18**, (1910) 62).

Warwickit. Zu S. 8, Z. 2 v. u. in diesem Absatz. — Hinter „*Survey*" ist einzufügen: *Bull.* **64**.

Xanthitan. $D.^{24}$ 2.941. L. G. Eakins.

Auf S. 8 ist am Schluß von Abschnitt b) einzufügen:

Ein *neues Titanat* aus den Drusen des Epprechtsteines bildet kleine schwarze, stark glänzende monokline Kriställchen (0.60560 : 1 : 0.61046, $\beta = 74°46'48''$). Härte etwa 6. D. > 3.196. Wegen der Spärlichkeit des Materials konnte nur TiO_2 und etwas MgO nachgewiesen werden. Dürrfeld (*Z. Kryst.* **47**, 242; *C.-B.* **1910** I, 1174). — Ein dem Euxenit in gewisser Beziehung ähnliches schwarzes Mineral, D. 4.975, aus der Provinz Batum ent-

enthält 33.31% TiO_2. G. P. Tschernik (*Annuaire Géol. Min. Russ.* **5**, (1902) 196; *Z. Kryst.* **39**, (1904) 625).

c) *Mineralien, in denen Ti als akzessorischer Bestandteil vorkommt.* — In diesem Abschnitt auf S. 8 bis 10 sind die folgenden Mineralien neu einzufügen oder die Angaben über die schon erwähnten durch die neuen zu ergänzen.

Amphibol von Pierrepont, N. Y., mit 0.11% TiO_2, T. M. Chatard; von Warwick, Mass., mit 0.63% TiO_2 (Beimengung von Rutil), E. A. Schneider; von Palmer Center, Mass., mit 1.32% bzw. 1.73% TiO_2, W. F. Hillebrand; vom Table Mountain, Californien, nach W. Valentine mit 0.76% TiO_2, Turner (*U. St. Geol. Surv., Ann. Rep.* **17**, I, 521); vom Beaver Creek, Big Trees quadrangle, Cal., mit 0.77% TiO_2, W. Valentine (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **168**, 206); vom Tioga road, südöstlich vom Mount Hoffmann, Mariposa Co., Cal., mit 1.21% TiO_2, W. F. Hillebrand (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **168**, 208); aus dem Granit von Butte, Montana, mit 1.43% TiO_2. H. N. Stokes; sämtlich bei F. W. Clarke (266).

Andesin. Vgl. bei Nephelinsyeniten.

Anophorit, eine neue Hornblende vom Katzenbuckel, enthält 5.37% TiO_2. Freudenberg (*Mitt. Bad. Geol. Landesanst.* **6**; *N. Jahrb. Miner.* **1910** I, 34; *C.-B.* **1910** I, 1172).

Augite. Der Gehalt an Ti ist vielfach weit größer als angenommen wird (Fehler bei der Reinigung); gef. in Augit vom Kimandjaro, D. 3.36, 2.39% TiO_2, vom Falkenberg in Böhmen, D. 3.39, 1.01 im Löslichen, 5.58 im Unl., von der Höhl bei Fladungen in der Rhön, D. 3.27, 2.40 im Löslichen, 6.31 im Unl. G. Becker (*Ber. Erl.* **33**, (1901) 219; *Z. Kryst.* **38**, (1904) 317). — Diopsid aus dem Websterit von Hebbville, Maryland, nach T. M. Chatard mit 0.13% TiO_2, G. H. Williams (*Ann. Geol.* **6**, 35); von den Leucite Hills, Wyoming, nach W. F. Hillebrand mit 3.03% TiO_2, Cross (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **4**, (1897) 115); Diallag aus dem Gabbro von Ashland County, Wisconsin, mit 1.29% TiO_2, Hillebrand; Pyroxen aus dem Orthoklas-Gabbro beim Haystack Mountain, Livingston quadrangle, Montana, nach G. Steiger mit 1.42% TiO_2, W. H. Emmons (*J. Geol.* **16**, 193); Augit aus dem Nephelin-Basalt, Black Mountain, Uvalde quadrangle, Texas, mit 4.82% TiO_2, von Two Buttes, Col., mit 3.00% TiO_2, Hillebrand; Pyroxen, ebendaher, mit 0.70% TiO_2, Hillebrand; Augit aus dem Basalt bei Grants, Mount Taylor-Gebiet, New Mexico, mit 1.82% TiO_2. T. M. Chatard; sämtlich bei F. W. Clarke (262).

Beauxit. Vgl. a. Gautier (*Rev. gén. Chim. pure appl.* **13**, (1910) 389; *C.-B.* **1911** I, 587).

Biotit, Bronzeglimmer von der Laurel Creek Corundum-Grube, Rabun County, Georgia, enthält nach E. A. Schneider 1.18% TiO_2, F. W. Clarke (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **419**, (1910) 289); Biotit aus dem Granit von Butte, Montana, nach H. N. Stokes 3.51% TiO_2. Weed (*J. Geol.* **7**, 737) nach F. W. Clarke. Biotit (veränderter) von der Zirkon-Grube, Green River, Henderson County, Nord-Carolina, enthält nach E. A. Schneider 1.68% TiO_2. F. W. Clarke u. E. A. Schneider (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **90**) [auch bei F. W. Clarke (292)]. Kanadische Biotite enthielten 0.26 und 0.56% TiO_2. J. E. Egleson (*Trans. Soc. Canada* [III] **10**, (1904) I, 57).

Bravoit. $(NiFe)S_2$. Von Minasraga, Peru, mit 0.93% TiO_2. W. F. Hillebrand (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, (1907) 1027) [auch bei F. W. Clarke (243)].

Chloritoid. Aus der Nähe von Liberty, Maryland, mit 1.19% TiO_2. L. G. Eakins (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **168**, 50) [auch bei F. W. Clarke (291)].

Chrysolith. Solcher aus dem Olivingabbro vom Westufer des Birch Lake, Minnesota, enthält nach W. F. Hildebrand 1.22% TiO_2. Bayley (*J. Geol.* **1**, 688) bei F. W. Clarke (270).

Datotith. Vom Berge Karadagh auf der Krim mit Spuren Titan. Görgey u. Goldschmidt (*Z. Kryst.* **48**, 619; *C.-B.* **1911** I, 837).

Diallag. Von San Pablo, Californien, mit 0.10% TiO_2. W. C. Blasdale (*Bull. Dep. Geol. Univ. Cal.* **2**, (1901) 327; *Z. Kryst.* **38**, (1904) 691).

Diopsid. S. Augite.

Dumortierit. Von der nördlichen Gabelung des Washougal River, Skamania County, Washington, mit 0.95% TiO_2. W. T. Schaller (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **262**) [auch bei F. W. Clarke (278)].

Fayalit. Von der Insel Pantellaria mit 1.19% Titan. Soellner (*Z. Kryst.* **49**, 138; *C.-B.* **1911** I, 1608).

Glauklophan von San Pablo, Californien, enthält 0.39 bzw. 0.14% TiO_2. Blasdale.

Glimmer aus Quarzschiefer, Shoemakers quarry bei Stevenson Station, Green Spring Valley, Maryland, enthält nach E. A. Schneider 1.05% TiO_2, F. W. Clarke (286); Mariposit

aus der Josephine Goldquarzgrube, Bear Valley, Mariposa County, Californien, 0.18% TiO_2. W. F. Hillebrand (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **167**) [auch bei F. W. Clarke].

Granat. Von Hawkes's quarry, Goshen, Mass., (Almandit) mit 0.24% TiO_2; von Eltoro, südlich von Los Angeles, Cal., (Grossularit) mit Spuren, G. Steiger bei F. W. Clarke (269); von Llano Co., Texas, (Spessartit) mit Spuren. W. H. Melville (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **90**) [auch bei F. W. Clarke].

Hypersthen. Vom Tokajer Berg, Ungarn, mit 0.73% TiO_2, W. F. Hillebrand bei F. W. Clarke (261).

Kaolinit von Hockessen, Delaware, enthält nach G. Steiger 0.17% TiO_2, von Aiken, Süd-Carolina, nach Steiger 0.65. F. W. Clarke (296).

Kryptotil von Waldheim in Sachsen enthält 0.30% TiO_2. Uhlig (*Z. Kryst.* **47**, 215; *C.-B.* **1910** I, 1173).

Kyanit von Clip, Arizona, enthält merkliche Mengen Titan. W. F. Hillebrand bei F. W. Clarke (274).

Lawsonit von der Halbinsel Tiburon, Californien, enthält 0.38% TiO_2. W. F. Hillebrand bei F. W. Clarke (274).

Lepidomelan aus Kanada enthält 0.09% TiO_2. J. E. Egleson. Vgl. a. Nephelinsyenite.

Monazit. Aus der südlichen Serra dos Aymorés, Staat Espirito Santo, Brasilien, mit 2.62% TiO_2. Fr. Freise (*Z. prakt. Geol.* **18**, (1910) 145).

Muscovit aus Kanada enthält 0.21 und 0.23% TiO_2. J. E. Egleson.

Nephelinsyenite und mit ihnen vergesellschaftete *Alkalisyenite* des östlichen Ontario enthalten TiO_2 in geringer Menge (Spuren bis 0.82%). Adams (*Quart. J.* **64**, 127; *J. Geol.* **17**, 1; **16**, 7, 617; *Trans. Soc. Canada* [3] **2**, 76ff.; *N. Jahrb. Miner.* **1910** II, 238; *C.-B.* **1911** I, 254). 2.50% TiO_2 im Lepidomelan, Andesin, blauen und braunen Korund, aus Nephelin- und begleitenden Alkalisyeniten vom östlichen Ontario. Adams u. Balow (*Trans. Soc. Canada* [3] **4**, 3; *C.-B.* **1911** I, 920).

Nephrit aus dem Harz enthält 0.02% TiO_2. Uhlig (*N. Jahrb. Miner.* **1910** II, 80; *C.-B.* **1911** I, 253).

Patronit (Vanadinsulfid) von Minasraga, Peru, enthält 1.53% TiO_2. W. F. Hillebrand (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, (1907) 1019) [auch bei F. W. Clarke (245)].

Phlogopit. Solcher aus dem Wyomingit der Leucite Hills, Wyoming, enthält nach W. F. Hillebrand 2.09% TiO_2, Cross (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **4**, (1897) 115) [auch bei F. W. Clarke (289)]; aus Kanada 0.16% TiO_2, J. E. Egleson; 0.56% TiO_2. Schneider bei F. W. Clarke u. G. Steiger (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **13**, (1902) 37; *Z. anorg. Chem.* **29**, (1902) 351; *Z. Kryst.* **38**, (1904) 679).

Pienarit. Unter den Nephelinsyeniten im Nordosten von Pretoria befindet sich diese titanreiche Varietät des Foyait, mit 7.1% TiO_2. Brouwer (*Kon. Akad. Wetensch., Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd.* **18**, 563; *C.-B.* **1910** I, 1547).

Plumboniobit. Mit 1.20% TiO_2. Hauser u. Finckh (*Ber.* **42**, 2270; *C.-B.* **1909** II, 420).

Pyrophyllit vom Deep River, Nord-Carolina, enthält nach G. Steiger 0.73% TiO_2. F. W. Clarke (297).

Pyroxen. Siehe Augite.

Riebeckit (Natriumferroferrisilikat) mit 1.43% TiO_2. König bei F. W. Clarke u. G. Steiger (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **13**, (1902) 27; *Z. anorg. Chem.* **29**, (1902) 338; *Z. Kryst.* **38**, (1904) 677).

Roscoelit. Von der Stockslager-Grube bei Lotus, Eldorado County, Cal., mit 0.78% TiO_2. W. F. Hillebrand (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **167**) [auch bei F. W. Clarke (290)].

Samarskit. D. 4.2, mit 1.42% TiO_2. A. Lacroix (*Compt. rend.* **152**, 559; *C.-B.* **1911** I, 1240).

Sapphir aus Australien enthält 0.031% TiO_2, von Birma 0.04% TiO_2, aus Montana 0.058% TiO_2. Der orientalische Sapphir verdankt seine Farbe, abgesehen von anderen Stoffen (Fe_2O_3), dem TiO_2. Es ist fraglich, ob das blaue TiO_2 oder ein Ferrotitanat die Färbung bewirkt. Verneuil (*Compt. rend.* **151**, (1910) 1063; *C.-B.* **1911** I, 422).

Schizolith (wesentlich Natriumcalciummanganosilikat) von Tutop Agdlerkofia, Distrikt Julianehaap (Grönland) enthält 0.68% TiO_2. Chr. Christensen bei Chr. Winther (*Meddelelser om Grönland* **24**, (1899) 181; *Z. Kryst.* **34**, (1901) 688).

Staurolith von Liberty Grove, Cecil Co., Maryland, enthält 0.55% TiO_2. G. Steiger bei F. W. Clarke (275).

Tantalit. [S. bei Nb und Ta (ds. Handb., VI).]

Titanolivin. Von Pfunders mit 5.30 und 3.51% TiO_2, von Findelen mit 6.10, Damour (*Ann. Min.* [5] **8**, (1855) 90); vom Val Malenco bei Chiesa mit 4.78% TiO_2 (nach G. Anelli). L. Brugnatelli (*Z. Kryst.* **39**, (1904) 209). [Dort auch eingehende Beschreibung und weitere Literatur.]

Turmalin. Blaßgrüner von Mesa Grande mit 0.06% Ti_2O_3, blaßrosafarbener von Elba mit 0.04% TiO_2, schwarzer aus San Diego County, Californien, mit 0.36% Ti_2O_3 (Lost Valley) bzw. 0.23 (Ramona). W. T. Schaller bei F. W. Clarke (279, 280).

Vesuvian. Aus Nevada, 24 km nordöstlich vom Silver Peak, mit 0.66% TiO_2; von der südlichen Gablung des Indian Creek, bei Happy Camp, Siskiyou County, California, mit 0.10% TiO_2. G. Steiger bei F. W. Clarke (271).

Yttrialit von der Baringer Grube, Llano Co., Texas, mit 0.05% TiO_2. W. F. Hillebrand (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **13**, (1902) 145) [auch bei F. W. Clarke (275)].

Zinnerz vom Schlaggenwald, mit 0.44% TiO_2. Liebisch (*Ber. Berl. Akad.* **1911**, 414; *C.-B.* **1911** I, 1525).

[Zu diesem Abschnitt vgl. a. die Rolle des Ti als färbenden Bestandteils unter „Physikalische Eigenschaften", S. 1208).]

B. *Eisen und Eisenerze.* — Dieser Abschnitt auf S. 10 ist durch Folgendes zu vervollständigen. — *Magnetit* von Gallatin Range bei Bozeman, Montana, mit 2.71% TiO_2. T. M. Chatard bei F. W. Clarke (253). [S. a. Abschnitt A, c) u. S. 1201.]

C. *Gesteine und Bodenarten u. a.* — Zu S. 11, Z. 2 v. o. — 989 Analysen von Gesteinen ergaben im Durchschnitt einen Gehalt von 0.74% TiO_2 [Einzelheiten a. a. O., 12 bis 231], F. W. Clarke (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **419**, (1910) 7); 1811 Analysen nach Washington (*U. St. Geol. Surv. Bull., Prof. Paper* **14**, (1903) 106) 1.039%, 397 (unvollständige) von britischen Gesteinen nach Harker (*Geol. Mag.* [4] **6**, (1899) 220) 0.12%. In je einem Gemenge von Sedimentärgesteinen, die K. G. Gilbert von H. N. Stokes analysieren ließ [meist aus gleichen Gewichtsmengen der einzelnen Gesteine zusammengestellt], wurden gef.: 27 mesozoische und känozoische Schiefer 0.46% TiO_2, 51 paläozoische 0.76, Gemenge der beiden Proben 0.65, 253 Sandsteine 0.25, 371 Sandsteine für Bauzwecke 0.41, 345 Kalksteine 0.06, 498 Kalksteine für Bauzwecke 0.08%. Clarke (5 u. 10). Feldspathbasalte, Nephelinbasanite und Limburgite der Vulkane in der Provinz Gerona (Nordostspanien) enthalten auffallend viel TiO_2 (3.83% bis 4.92%). H. S. Washington (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **24**, 217; *C.-B.* **1907** II, 1353). Der Feldspat eines Pegmatits in Nelson Co., Virginia, [Analyse im Original] besteht aus Albit und Anorthit im Verhältnis 10 : 7. In diesem Pegmatit setzt sich ein Gang von Nelsonit auf, der zur Gewinnung von Rutil abgebaut wird. Dieses merkwürdige Gestein besteht aus Rutil und Apatit, wenig Ilmenit, Pyrit und Quarz mit 69.67% TiO_2. Thornton jr. (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **31**, 218; *C.-B.* **1911** I, 1243). Natronkalkfeldspäte aus Wisconsin, Minnesota und Massachusetts enthalten Spuren Titan. W. F. Hillebrand bei F. W. Clarke (259).

Zu S. 11, Z. 16 v. o. — Die Angabe von Vogt ist wie folgt zu ergänzen: Eine große Anzahl von Kaolinen verschiedener Herkunft enthält 0.2 bis 1.2% TiO_2. Vogt (*Mitt. auf dem V. Intern. Kongreß f. angew. Chem.*; *Z. angew. Chem.* **16**, (1903) 595).

Zu S. 11, Z. 17 v. o. — Analysen einiger titanhaltiger nassauischer Thone: Odernheimer (*Tonind. Ztg.* **27**, 1475; *Z. angew. Chem.* **17**, (1904) 403). Im Staßfurter Salzthon. W. Biltz u. E. Marcus (*Z. anorg. Chem.* **68**, (1910) 91).

Zu S. 11, Z. 14 v. u. im ersten Absatz. — Dolomit-Marmor von Webster, Mass., enthält nach H. N. Stokes eine Spur Titan. F. W. Clarke (255).

Zu S. 11, Absatz 1, Z. 4 v. u. — In chinesischen Teeböden 0.95, 0.53, 0.81% TiO_2. Robinson u. Caughey (*J. Ind. Eng. Chem.* **2**, (1910) 462; *C.-B.* **1911** I, 1152).

F. — Diesem Abschnitt auf S. 11 ist die Vorzeichnung zu geben:

F. *Auf der Sonne, in Sternen und in Meteoriten.* — Zu S. 11, Z. 3 von Abschnitt F. — Herrscht (neben V) im Spektrum der Sonnenflecken vor. H. L. Cortie (*Astrophys. J.* **20**, (1904) 253; *Sc. Abstr.* [A] **8**, (1905) 20). — In Sternen der dritten Type findet sich TiO_2. A. Fowler (*Proc. Roy. Soc.* [A] **79**, 509; *C.-B.* **1907** II, 1394). [Vgl. a.

S. 17 und Nachträge dazu.] — Ein am 10. Juli 1899 bei Thomas Hill, Allegan, Michigan, gefallener Meteorstein enthält 0.08% TiO_2. Merrill u. Stokes (*Proc. Washington Acad.* **2**, 41) bei F. W. Clarke (233); ein am 26. Mai 1893 am Beaver Creek, Distrikt West Kootenai, Brit. Columbien, gefallener 0.09% TiO_2. Howell, Hillebrand u. Merrill (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **47**, (1894) 430) [auch bei F. W. Clarke (238)].

III. Verarbeitung von Ti-Mineralien auf Ti-Verbindungen. — Zu S. 14, Z. 12 v. u. — Von den bisher angegebenen Verff. zur Reindarst. des TiO_2 wurden mit gutem Erfolge angewandt das von Marignac [S. 12] und von Wöhler [S. 12, 13], letzteres mit einer Abänderung im Schmelzprozeß. Man löst 70 g TiO_2 (nach Marignac dargestellt) in der ber. Menge reiner HFl (40%ig. pro analysi von Kahlbaum) in einer geräumigen Platinschale (besonders leicht beim Ewärmen), setzt so lange konz. K_2CO_3-Lsg. hinzu, bis kein Aufschäumen mehr eintritt, nutscht das hierbei ausgeschiedene K_2TiFl_6 ab, krist. zusammen mit dem aus der Mutterlauge durch Abdampfen erhaltenen in großen Bleischalen um [näheres hierüber bei K_2TiFl_6] und trocknet bei 120° im Thermostaten. Erheblich billiger und schneller erhält man die Verb. durch Schmelzen von (durch 10-stündiges Mahlen in einer Porzellankugelmühle) fein gepulvertem Rutil mit $KHFl_2$. Der Rutil stammte aus Sao Paulo in Brasilien und enthielt 86.53% TiO_2, 10.40 Fe_2O_3, 2.12 $Al_2O_3 + SiO_2$, bzw. 93.45 TiO_2, 2.25 Fe_2O_3, 3.98 SiO_2. Man erhitzt je 20 g in einer mittelgroßen Platinschale mit der vierfachen Menge $KHFl_2$ durch zwei Teclu-Brenner und zwei Gebläse unter Rühren, bis das Ganze (nach etwa 10 bis 15 Min.) einen rotglühenden Fluß darstellt, wobei SiO_2 vollkommen durch die HFl verflüchtigt wird, sodaß die durch die ziemlich gleich starke Löslichkeit von K_2SiFl_6 und K_2TiFl_6 bedingten Schwierigkeiten beim Kristallisieren fortfallen, pulvert die schneeweißen ziemlich hygroskopischen Kuchen und krist. in Bleigefäßen aus W. unter Zusatz von etwas HFl um. Weiss u. Kaiser (353; *C.-B.* **1910** I, 1583).

Zu S. 14, vor Abschnitt IV. — 7. Trennung des TiO_2 von Nb_2O_5 und Ta_2O_5. Einzelheiten s. ds. Handb., VI, unter Niob.

IV. Darstellung des metallischen Ti. — Hier hinter lies auf S. 14 statt „1. Aus K_2TiFl_6“:

1. *Aus Alkalisilicofluoriden.* — Auf S. 15 ist an Abschnitt 1. anzufügen. — Aus K_2TiFl_6 und umgeschm. Na wird bei einmaliger Reduktion und Schlämmen mit W., ähnlich wie bei Zr [ds. Handb., Bd. VI, Nachträge], das weiter unten als Material A bezeichnete Metall mit 67.8% bis 76.2% Si [vgl. die Analyse] erhalten; bei zweimaliger Reduktion mit Na und Behandlung mit A. Material B. Reines geschm. Ti kann aus A oder B und aus Aluminiden [vgl. diese] durch Schmelzen in Stiftform mit dem elektrischen Lichtbogen im Vakuumofen mit 15 bis 20 Amp. gewonnen werden. [Näheres im Original.] Höhere Ströme, bis 150 Amp., veranlassen, besonders beim Schmelzen der Aluminide, bei denen das Al verdampft, lebhaftes Spratzen. Auch Ti verdampft zuweilen. Weiss u. Kaiser (357, 388). [Vgl. a. unter 1,a).] — 1,a) Na_2TiFl_6 wird mit der ber. Menge K in einem lose verschraubten eisernen Zylinder erhitzt, der sich in einem zweiten evakuierten Zylinder aus Cu befindet. Die Heizung erfolgt elektrisch durch einen Nickeldraht, mit dem der innere Zylinder umwickelt ist. Das Rk.-Prod. wird durch W. und A. ausgelaugt. Das zurückbleibende schwarze Pulver, das in einem Falle an der Luft Feuer fing, enthielt wechselnde Mengen Ti, höchstens 73%. Wahrscheinlich findet anfänglich vollständige Reduktion statt, doch wird das fein verteilte Metall nachträglich durch das W. unter B. von TiO und TiO_2 angegriffen. Verss. mit K_2TiFl_6 und $BaTiFl_6$ lieferten noch schlechtere Ergebnisse. M. A. Hunter (*J. Am. Chem. Soc.* **32**, 330; *C.-B.* **1910** I, 1332; *Reusselaer Polyt. Inst., Engng. and Science Ser.*, Nr. **1**; *C.-B.* **1911** I, 351).

2. *Aus $TiCl_4$ und Na.* — Zum Schluß dieses Abschnitts auf S. 15. — c) Reines $TiCl_4$ wird in einer Bombe aus Maschinenstahl, die einen inneren Druck von 40000 kg aushalten kann, mit der halben Menge Na unter besonders sorgfältigem Ausschluß der Luft reduziert. Die Rk. tritt beim Erhitzen auf dunkle Rotglut anscheinend plötzlich ein und entwickelt so viel Wärme, daß der größere Teil des Ti schm. Ausbeute 90% der Theorie. HUNTER.

3. — Auf S. 15 lies:

3. *Aus Titandioxyd und Titanaten.* a) Durch Reduktion mit Kohle im elektrischen Ofen.

Zu S. 16, Z. 9 v. o. — Erhitzen von TiO_2 mit reinem Lampenruß im ARSEM'schen Vakuumofen gibt stets C und O enthaltende bläulich purpurrote Prodd., die im wesentlichen aus TiC und TiO bestehen. Das Material des Tiegels und die Temp. (1700° bis 2400°) sind auf die Zus. von Einfluß. Bei der höchsten Temp. und Anwendung eines Wolframittiegels ist der Gehalt an C am kleinsten. HUNTER.

Dann füge an:

b) Durch Reduktion mit Calcium. — Bereits von HUPPERTZ (*Dissert., Aachen* **1904**; *C.-B.* **1904** I, 1383) erwähnt. — Man läßt Ca-Dampf in der Leere des elektrischen Ofens unter sorgfältiger Dichtung auf TiO_2 wirken. In einen Platinwiderstandsofen nach HERAEUS wird ein einseitig geschlossenes 20 mm weites beiderseitig glasiertes Porzellanrohr gebracht, das vor Angriff durch Einschieben eines einseitig geschlossenen kürzeren Mannesmannrohres geschützt wird. In letzteres kommt das Ca und davor ein Eisenschiffchen mit dem TiO_2. Gegen das Mannesmannrohr wird ein zweites beiderseitig offenes geschoben. Durch den Gummistopfen des Porzellanrohrs, der vor jedem Vers. in fl. Wachs getaucht werden muß, geht ein Glasrohr mit Hahn. Zwischen Hahn und Stopfen ist eine Geisslerröhre zur Kontrolle der Leere angeschm. Das Pyrometer wird über den Eisenrohren eingeschoben. Man bringt die Temp. in etwa 40 Min. auf 600°, saugt die Luft aus und schließt den Hahn. Die Leere steigt schon unter 700° schnell, weil das verdampfende Ca sämtlichen O und N an sich reißt. Bei 1050° braucht man etwa zwei Stunden, um 2 g Ca nach dem vorderen Teil des Eisenrohres zu destillieren. Das Rohtitan wird mit NH_4Cl-Lsg. gewaschen und bei 100° getrocknet. Das dunkelgraue bis schwarze Ti ist sehr rein [vgl. Analysen]. A. BURGER (*Reduktion durch Ca, Dissert., Basel* **1907**, 27).

c) Durch Reduktion mit Silicium. — [Vgl. a. bei Cr, W, Mo.] Das aus Rutil gewonnene Prod. enthält 2.99% Fe, 20.37 Si und keinen Stickstoff. NEUMANN (*St. u. Eisen* **28**, 356; *Z. Elektrochem.* **14**, 169; *C.-B.* **1908** I, 1501, 1669).

d) Durch Reduktion mit Al. — Nach dem aluminothermischen Verf. bei Ggw. von Chloraten oder Perchloraten. [In Legierung mit Al?] K. A. KÜHNE (*D. R.-P.* 179403 (1904); *C.-B.* **1907** I, 1474). Durch Entzünden eines Gemenges von TiO_2 mit Ca und Al in zerstreuten Flittern oder Kügelchen. W. PRANDTL u. B. BLEYER (*Z. anorg. Chem.* **64**, (1909) 223).

e) Durch Reduktion mit H. — Man behandelt TiO_2 in Weißglut mit einem Gemenge von H und Ammoniak. Soc. FRANÇ. AUER (*Oesterr. P. Aufgebot A.* 4853 (1909); *Z. Elektrochem.* **17**, (1911) 482). Man erhitzt Ammoniumtitanat mit Reduktionsmitteln oder in reduzierender Atmosphäre (am besten in H, der mit N verd. ist) nicht wesentlich über die Reduktionstemp. Benutzt man die Salze organischer Basen, so muß das Ti nachträglich entkohlt werden. J. SCHILLING (*D. R.-P. Anm. Sch.* 32750 (1909); *Z. angew. Chem.* **24**, (1911) 910).

Auf S. 16 ist vor Abschnitt V. einzufügen:

5. *Auf elektrothermischem Wege.* — Experimentelle Ergebnisse der Reduktion titanhaltiger Eisenerze. A. LODYGUINE (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **7**, (1905) 157; *Z.*

angew. Chem. **18**, (1905) 1366). Behandeln titanhaltiger Eisenerze. Sinding-Larsen (*Am. P.* 17632 (1910).

6. *Aus Verbindungen des niedrigwertigen Titans.* — Aus TiJ_2 und wahrscheinlich auch aus $TiCl_3$ [s. diese] durch H.

V. Physikalische Eigenschaften. — [Im Folgenden sind A und B die auf S. 1206 unter IV. als solche bezeichneten Materialien. C ein gleichfalls von Weiss und Kaiser untersuchtes technisches Prod. der Firma Hermann in Hannover. D reines geschm. Material. E das von Hunter nach Darst. 2. unter IV. (S. 1206) erhaltene Prod. Über F und G siehe bei den Analysen. S. 1210.]

Zu S. 16. Z. 9 von Abschnitt V. — Regulär, vermutlich isomorph mit Silicium. Koenigsberger (*C.-B. Miner.* **1908**, 565; *C.-B.* **1908** II, 1401). F und G unter der Lupe kleine blättrige Schuppen. Weiss u. Kaiser. Unregelmäßige Klumpen. h. hämmerbar, k. spröde. $D.^{18}$ 4.51, gepulvert 4.49. Mixter (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **27**, 393; *C.-B.* **1909** II, 180). Material B erheblich dunkler als A, gleichmäßig tief schwarz. D silbergrau. Aus Aluminid erhalten etwas dunkler. Spröde, ritzt Glas und Stahl. Es gelingt damit gut, Glasplatten zu schneiden. Weiss u. Kaiser. E besteht teils aus feinem Pulver, teils aus zusammengesintertem oder völlig geschm. reinem Ti. Hat das Aussehen von poliertem Stahl. In der Kälte hart und spröde. Läßt sich bei dunkler Rotglut wie Eisen schmieden, nicht zu Draht ziehen. Hunter.

Zu S. 16. Z. 7 v. u. — F. für D 2200° bis 2400°. [Vgl. a. Darst. 1. unter IV. (S. 1206).] Weiss u. Kaiser. Eine rohe Best. ergab für E 1800° bis 1850°. Hunter. Ti mit etwa 5% C schmolz in Form eines Kegels in einem elektrischen Vakuumofen bei 2700° nur an der Spitze des Kegels etwas an. Ruff (*Ber.* **43**, 1564; *C.-B.* **1910** II, 181). Läßt man zwischen Elektroden von Ti unter fl. Ar den elektrischen Strom als Funken oder als Lichtbogen übergehen, so findet kaum Zerstäubung statt. Fischer u. Iliovici (*Ber.* **41**, (1908) 4449; *C.-B.* **1909** I, 342).

Zu S. 16. Z. 3 v. u. — Ti verdampft zuweilen als Lichtbogen-Elektrode beim Behandeln mit 150 Amp. Weiss u. Kaiser.

Zu S. 17. Z. 2 des drittes Absatzes. — D. $^{19\text{ bis }20}$ für D (aus A oder B erhalten) 5.147. D. $^{18.5\text{ bis }20}$ für D (aus Aluminid erhalten und daher mit Al verunreinigt) 5.048. D.^{18} für A (in H_2O) 3.466, (in frisch dest. CCl_4, D.^{19} 1.5990) 3.392. D.$^{19\text{ bis }20}$ für B (in H_2O) 3.988. D. für C 3.952. Weiss u. Kaiser. D. für E 4.50 (Mittel aus 4 Bestt.). Hunter. D.$^{18\text{ bis }19}$ für F 4.684, für G 4.803; At.-Vol. 9.304. Weiss u. Kaiser.

Zu S. 17, Z. 7 des dritten Absatzes. — Spez. Wärme für D 0.1418 (Mittel aus 0.1437, 0.1408, 0.1421, 0.1394, 0.1430). Atomwärme 6.830. Weiss u. Kaiser. Spez. Wärme zwischen −185° und +20° 0.0824. P. Nordmeyer u. A. L. Bernoulli (*Ber. d. physik. Ges.* **5**, 175; *C.-B.* **1907** II, 10). Spez. Wärme für 0° bis 100° 0.1462, bis 187.5° 0.1503, bis 254° 0.1516, bis 333° 0.1563. Hunter.

Zu S. 17. Schluß des dritten Absatzes v. u. — Kommt als färbender Bestandteil in Betracht: bei grünem Zirkon, Korund, Granat, Turmalin, vielleicht auch bei Quarz und Topas. Hermann (*Z. anorg. Chem.* **60**, (1908) 369; *C.-B.* **1909** I, 311). [Über Amethyst vgl. bei Titannitrid.]

Zu S. 17, Schluß des zweiten Absatzes v. u. — Thermomagnetische Eigenschaften: Honda (*Ann. Phys.* [4] **32**, 1027; *C.-B.* **1910** II, 857).

Zu S. 17, Z. 9 des letzten Absatzes. — Banden des TiO_2 erscheinen in den Spektren der dritten Sterntypen. A. Fowler (*Proc. Roy. Soc.* [A] **79**, 509; *C.-B.* **1907** II, 1394).

Zu S. 18. Z. 2 v. o. — Im Funkenspektrum der Mineralien erhält man mit einem Prisma gestreifte Banden, die in einem Spektroskop mit zwei Prismen sich leicht in klare und glänzende Linien auflösen. Vor allem ist charakteristisch 625.7 im Rot, ferner: 551.4, 521.0 und 506.5 im Grün, 457.2, 456.3, 455.1 und 453.6 im Blau. A. de Gramont (*Bull. soc. franç. minér.* **18**, (1895) 222). Außerdem geben Anatas und Brookit (neben schwächeren) noch folgende starke (bzw. ziemlich starke) Linien: 551.3, (550.3, 547.9), 522.6, (522.3), 504.3, 503.8 u. 503.6, 501.6,

(501.3), 500.7, (500.0, 499.1, 498.1), 491.3 doppelt, 490.0, (488.5, 487.0, 485.6, 484.0, 480.6), 476.0, 450.1, 446.7, (444.3, 441.8), 439.4, 433.7, (431.3, 430.5), 430.0. De Gramont (a. a. O., 228). Im elektrischen Flammenbogen erhält man entweder ein sehr linienreiches Bandenspektrum, dessen Banden nur mit sehr großer Dispersion auflösbar sind [vgl. a. P. Fiebig (*Z. wiss. Phot.* **1910**, 92)] oder ein Linienspektrum, das im sichtbaren Teil an hellsten Linien $\lambda = 5512.74$ und 5514.56 (i = 20), sowie $\lambda = 5477.92$, 5514.75, 5662.38, 5786.19, 5804.52, 6258.33 (i = 10) und außerdem eine große Zahl weniger heller aufweist. J. M. Eder u. E. Valenta (*Ber. Wien. Akad.* [IIa] **119**, (1910) 75). Wellenlängenmessungen im sichtbaren Funkenspektrum: Eder u. Valenta (*Ber. Wien. Akad.* [IIa] **118**, (1909) 1077). Funkenspektrum in Fll.: Konen u. Finger (*Z. Elektrochem.* **15**, 165; *C.-B.* **1909** I, 1459). Über den langwelligen Teil des Linienspektrums: Fiebig (*Z. wiss. Phot.* **8**, 73; *C.-B.* **1910** I, 1122). Einfluß des Druckes auf das Bogenspektrum: Rossi (*Proc. Roy. Soc.* [A] **83**, 414; *C.-B.* **1910** I, 1867). Einfluß eines starken magnetischen Feldes auf das Funkenspektrum: J. E. Purvis (*Proc. Cambridge Phil. Soc.* **14**, 41; *Sc. Abstr.* [A] **10**, (1907) 271).

Elektrische Eigenschaften: Material D leitet in Stücken und Pulver die Elektrizität vorzüglich, A in Stiftform äußerst schwach, B vollkommen. Spez. Widerstand von B 0.448 Ohm, C 0.125 Ohm. Weiss u. Kaiser. Die elektrische Leitfähigkeit zeigt bei etwa 150° ein deutliches Minimum, denselben Wert, der sich aus den Interpolationsformeln von Königsberger u. Reichenheim ergibt. Königsberger u. Schilling (*Physikal. Z.* **9**, 347; *C.-B.* **1908** II, 5; *Ann. Phys.* [4] **32**, 179; *C.-B.* **1910** II, 57). Vgl. a. Königsberger (*Z. Elektrochem.* **15**, 97; *C.-B.* **1909** I, 811).

VI. Chemisches Verhalten. — Auf S. 18, Z. 3 v. o. ist vor 1. einzufügen:

A. *Reaktionen des gewöhnlichen Titans.*

Zu S. 18, Z. 5 von Abschnitt VI., 1. — Beim Einstreuen in die Flamme verbrennt A und B in Form intensiv leuchtender knisternder Sternchen, D mit überaus lebhaftem Funkensprühen. Beim Aneinanderschlagen zweier Stücke oder Anschlagen mit Stahl ebenfalls Funkensprühen. Weiss u. Kaiser. Verbrennt an der Luft bei 1200°. Huxter. In O beginnt die Rk. bei schwacher Rotglut. Verbrennungswärme auf 1 Aequ. für B 22.432 Cal., für C 22.034 Cal. (Mittel aus 4 Bestt.), für D +97.772 Cal. Weiss u. Kaiser.

Zu S. 18, Schluß von Abschnitt VI., 2. — Beim Erhitzen und Wiedererkalten in H wird die Farbe etwas dunkler, wahrscheinlich durch Reduktion von noch vorhandenem TiO_2 zu TiO. Weiss u. Kaiser. Beim Erhitzen in H entsteht eine spröde harte M., im Aussehen dem TiC ähnlich. Huxter.

Zu S. 18, Zeile 4 im Abschnitt VI., 3. — Bei A wurde die Rk. mit sd. W. zwar einige Mal beobachtet, ist aber der Verunreinigung durch Na zuzuschreiben. Bei dem mit Alkohol gereinigten Material B sowie bei C und D tritt mit W. niemals Rk. ein. Weiss u. Kaiser.

Zu Z. 8 im Abschnitt VI., 4. auf S. 18. — Über das Verhalten von Material C und D gegen N vgl. bei Ti und N.

Zu S. 18, Z. 8 v. u. — D verbrennt beim Erhitzen in Cl mit weißer, ins Blaue spielender Flamme; die Rk. beginnt bei schwacher Rotglut. A, B, C liefern unter heller Feuererscheinung $TiCl_4$, das mit $FeCl_3$ verunreinigt ist. Weiss u. Kaiser.

Zu S. 19, Abschnitt VI., 6. — Einw. der Ra-Emanation: Ramsay u. Usher (*Ber.* **42**, 2930; *C.-B.* **1909** II, 1524).

Zu S. 19, Abschnitt VI., 8). — Die Materialien A, B, C sind ganz klar l. nur in HFl, l. unter Entw. von H in HCl und H_2SO_4 durch andauerndes Erwärmen; unl. in HNO_3, wl. in Königswasser; sehr schnell l. in einem Gemisch von HFl und HNO_3. Dasselbe gilt für D. Doch wird dies völlig klar nur durch Schmelzen mit $KHSO_4$ gelöst. Weiss u. Kaiser.

Auf der letzten Zeile des ersten Absatzes dieses Abschnitts ist zu lesen: „S. a. SCHNEIDER unter II), S. 63“ anstatt „S. a. SCHNEIDER unter II), S. 64“.

Zu S. 19, Abschnitt VI., 9. — Das Material D explodiert bei gelindem Erwärmen des Gemisches mit $KClO_3$, $KMnO_4$ und KNO_3. Die Materialien A, B und C verbrennen mit einer dem Magnesiumblitzlicht ähnlichen Lichterscheinung, Laugen greifen nicht an. WEISS u. KAISER. Material C verbrennt langsam (unter sehr langsamer Gasentw.) in $K_2S_2O_8$-Lsg., ebenso, aber noch langsamer, in $(NH_4)_2S_2O_8$-Lsg. LEVI, MIGLIORINI u. ERCOLINI (*Gazz. chim. ital.* **38**, I, 593; *C.-B.* **1908** II, 482).

Auf S. 19 ist vor Abschnitt VII. einzufügen:

B. *Kolloides Titan.* — [Ebenso werden kolloides Cr, Mn, Mo, U, W, V, Ta, Nb, B, Si, Th, Zr, Pt, Os, Ir erhalten.] — Das durch mechanische Mittel oder durch Kathodenzerstäubung möglichst fein zerteilte elementare Ti wird unter mäßiger Erwärmung und gutem Rühren mit verd. sauren, dann mit verd. alkal. oder neutralen Lsgg. längere Zeit abwechselnd behandelt. Dazwischen wäscht man jeweils vollständig mit dest. W. oder einer anderen Imbibitionsflüssigkeit, z. B. A., aus und wiederholt diese abwechselnde Behandlung so oft, bis vollständige kolloide Lsg. erfolgt. Als saure Lsgg. dienen z. B. 0.5 bis 20%ige Lsgg. organischer Säuren (wie KCN, Ameisensäure, Essigsäure, Chloressigsäure, Weinsäure, Citronensäure, Salicylsäure) oder von Phenolen (wie Phenol, Resorcin, Phloroglucin) oder anorganischer Säuren (wie HCl, H_2SO_4, H_3PO_4) oder von Salz-Lsgg. mit saurer Rk., $(NH_4)Cl$, $CaCl_2$, $MgCl_2$, $AlCl_3$ u. a., $Fe(NO_3)_3$ u. a., Sulfaten, Disulfaten, Sulfiten, Pyrosulfaten. Als alkal. Lsgg. sind brauchbar 0.5 bis 10%ige Lsgg. von Alkali- und Erdalkalihydroxyden, Alkalikarbonaten, $(NH_4)CN$, $K_4Fe(CN)_6$ usw., Lsgg. von NH_3 und der kräftigen organischen Basen (z. B. Methylamin, Pyridin und ähnlichen). Weniger gut können neutrale Salz-Lsgg. angewandt werden. Zur Herst. aller dieser Lsgg. können auch solche organische Mittel dienen, die das Imbibitionswasser bei den Solen vertreten können (z. B. Methylalkohol, A., Glycerin u. a.) [Theoretische Erörterungen im Original.] KUŽEL (*D. R.-P.* 197379 (1905); *C.-B.* **1908** I, 1654). — Peptisation des koagulierten kolloiden Ti und Verwendung des peptisierten kolloiden Metalls wie bei Wolfram.

C. *Analysen der unter IV. erhaltenen Produkte.* — Nach WEISS u. KAISER:

	A				B (Mittel)	C Mittel
Ti	76.20	67.8	69.8	75.7	85.65	82.44
Fe					3.27	3.15
H					2.67	2.12
C					0.42	1.99
Al						1.45
Si						0.94

Sämtliche Proben enthalten freien O. Material A ist ferner verunreinigt durch Pb, K, Na, Fl, Cl. N konnte nicht nachgewiesen werden.

	A und B	D, gewonnen aus	Aluminid
Ti	97.41	Ti	95.60
H	1.56	Al	2.78
C	0.30		
	99.27		98.38

Analyse einer technischen geschm. Probe nach WEISS u. KAISER und nach der Fabrik. [F geschmolzener Klumpen, G gepulvert nach KÜHNE (*D. R.-P.* 179403 (1904))]:

	F		G
	WEISS u. KAISER	Fabrik	WEISS u. KAISER
Ti	78.72	92.45	77.96
Al	14.21	0.35	16.40
Fe	3.79	3.35	3.28
Si	1.80	2.78	1.63
C	0.80	0.78	0.41
H, N	nicht vorhanden		
	99.32	99.71	99.68

Die große Differenz in den Analysenwerten unter G beweist die große Ungenauigkeit und Schwierigkeit, die der alten Trennungsmethode des Ti von Al anhaftet. Weiss u. Kaiser.

Nach Burger: Die reinsten Prod. enthielten a) 99.5% Ti (gesamt), kein Ca, 0.2 Fe; b) 97.93 Ti, Spuren Ca; c) 99.6 Ti, kein Ca.

VII. Atomgewicht. — Zur letzten Zeile dieses Abschnitts auf S. 20. — Das internationale At-Gew. ist seit 1907 nicht verändert worden.

IX. Übersicht über die Verbindungsformen des Ti. — Zu S. 20. Z. 2 v. u. — Die durch Lösen von Ti in HCl erhaltene Lsg. von Ti^{II} färbt sich beim Kochen an der Luft allmählich violett. Vorsichtige Zugabe von HNO_3 bewirkt zunächst Violettfärbung, dann Entfärbung. Mit $TiCl_4$ wird die Lsg. sofort violett. Mit NH_3, $(NH_4)_2CO_3$ oder $(NH_4)_2S$ schwarzbrauner Nd., der bald stürmisch H entwickelt. Die mit KSCN sich bildende grüne Lsg. färbt reinen Ae. beim Schütteln nur wenig. Natriumacetat erzeugt wl. grünes Titanoacetat, das auf Thon allmählich schwach rötlich wird. Beim Kochen mit $HgCl_2$ scheidet sich HgCl ab. Stähler u. Görges (*Ber.* **42**, 3200; *C.-B.* **1909** II, 1534).

Zu S. 21, Z. 2 v. o. — Hinter „Zn" ist einzufügen „oder Sn [vgl. S. 59]".

Zu S. 21, Z. 5 v. o. — Bleischwamm reduziert Ti^{IV}-Lsg. sehr schnell. B. Diethelm u. F. Foerster (*Z. physik. Chem.* **62**, 129; *C.-B.* **1908** I, 2138).

Zu S. 21, Z. 6 v. o. — Die elektrolytische Reduktion des Ti^{IV} (in $Ti(SO_4)_2$-Lsg.) beruht nicht auf direkten Ladungsänderungen, sondern auf einer sekundären Wrkg. des elektrolytischen H (an Kathoden aus Pt und Cu; an letzteren reduziert vielleicht Kupferhydrid) oder Pb (an Kathoden aus Pb). Diethelm u. Foerster. Lsgg. von $Ti(SO_4)_2$ (mit 0.2 g-At. Ti und 10% H_2SO_4) und von $TiCl_4$ (in 30%ig. HCl mit 0.25 g-At. Ti) werden an Kathoden aus Pt oder Hg durch H, an solchen aus Cu anfänglich auch rein chemisch durch Cu reduziert. An Kathoden aus Pb geht Pb in $PbSO_4$ über und reduziert dabei Ti^{IV} zu Ti^{III}, während $PbSO_4$ durch den elektrolytischen H wieder zu Pb reduziert wird; $TiCl_4$ wird zunächst durch Pb mehr als durch den Strom reduziert (scheinbare Stromausbeute 253%), aber die Reduktion wird durch den elektrolytischen H allein zu Ende geführt. Ph. Kohl (*Über die elektrolyt. Reduktion von Titansalzen, Dissert., München* [Techn. Hochsch.] (Plieningen) **1910**, 64, 40). Die $Ti(SO_4)_2$-Lsg. wird zunächst tintenartig undurchsichtig und erst bei nahezu vollendeter Reduktion, die nie weiter als bis zu Ti^{III} geht, klar und violett. Diethelm u. Foerster. Die farblose Lsg. wird zuerst schmutzig gelb, dann braun und undurchsichtig braunschwarz, um erst bei hohem Reduktionsgrade in Violett umzuschlagen und mit vollendeter Reduktion rein blauviolett (bei sich sonst ebenso verhaltender 0.25 g-atomarer Lsg. von $TiCl_4$ rotviolett) und völlig durchsichtig zu werden. Die Potentiale steigen (in beiden Lsgg.) zunächst sehr schnell, dann langsam, weil die Dissoziation der Salze des Ti^{IV} wesentlich geringer als der des Ti^{III} ist. Kohl. An platiniertem Pt ist die Geschwindigkeit der Reduktion sehr groß; an glattem viel kleiner; sie wird durch Beladung der Elektrode mit H noch weiter verzögert. An Cu verläuft die Reduktion zunächst langsam, sodaß sie bei etwas hoher Stromdichte Kathodenpotentiale erfordert, die etwa 0.3 Volt über den Gleichgewichtspotentialen der Lsgg. liegen, dann sehr schnell. An Bleikathoden ist die Kurve stark nach der Seite der kathodischeren Potentiale zu verschoben; die Geschwindigkeit der Reduktion ist unabhängig von der Konz. der Ti^{IV}-Lsg. Die Stromausbeute ist an Pb, amalgamiertem Pb und an Cu am besten, an nicht platiniertem Pt am schlechtesten, an platiniertem besser; an letzterem hört aber die Reduktion auf, wenn noch etwa 6% $Ti(SO_4)_2$ unverändert sind [vgl. a. $Ti_2(SO_4)_3$ weiter unten]. Diethelm u. Foerster. Die Reduktion des $Ti(SO_4)_2$ ist vollständig,

außer an glattem Pt, an dem die letzten Reste von Ti^{IV} nicht mehr verändert werden, weil die Titanotitani-Lsg. ein Gleichgewichtspotential von +0.07 Volt erreicht, sodaß sie bei weiterer Stromzufuhr unter Entw. von H sich wieder oxydiert. $TiCl_4$ ist an glattem Pt völlig reduzierbar, weil das Endpotential der reduzierten Lsg. noch unter dem Potential des H· liegt. Bei Erwärmung des Elektrolyten durch stärkere Ströme geht die Stromstärke erheblich zurück, wohl weil TiO_2 ausfällt, als positives Kolloid zur Kathode geführt wird und dort als Diaphragma mit großem Widerstande wirkt. Wird der Elektrolyt wieder auf Zimmertemp. abgekühlt, so steigt die Stromstärke auf den ursprünglichen Wert. KOHL.

Zu S. 21, Z. 2 v. u. im ersten Absatz. — Lsgg. von Ti^{IV} sind wesentlich weniger dissoziert als von Ti^{III}, die des $Ti(SO_4)_2$ noch schwächer als des $TiCl_4$. KOHL.

Zu S. 22, Schluß des ersten Absatzes. — Gleichgewicht $Ti^{III} + H\cdot \rightleftarrows Ti^{IV} + H:$ DENHAM (*Z. physik. Chem.* **72**, 641; *C.-B.* **1910** II, 66).

X. Analytisches. A. *Nachweis.* — Zu S. 22, Z. 7 des zweiten Absatzes. — Hinter „Nachweis" ist einzufügen: [Vgl. a. S. 41 bis 42 und die Nachträge dazu.]

Zu S. 22, Abschnitt X, A, a). — Über das Verhalten in der Phosphorsalzperle vgl. a. bei den Titannitriden.

Zu S. 22, Abschnitt X, A, b). — Hier lies:

b) *Mit H_2O_2 und anderen Perverbindungen.* — Dann füge entsprechend ein. — H_2O_2 färbt K_2TiFl_6-Lsg. (5 g in 400 ccm W.) tiefgelb. ROY D. HALL (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 1250). Eine in 1 ccm 0.00001826 g TiO_2 enthaltende Lsg. von TiO_2 in HCl wird durch starkes H_2O_2 nur schwach gelblich gefärbt. H. GEISOW (*Beiträge zur Kenntnis der selt. anorg. Säuren, Dissert., München* **1902**, 20). Die Färbung mit H_2O_2 wird durch große Mengen von Alkalisulfaten gebleicht, stärker bei Ggw. von freien Säuren und bei Temp.-Erhöhung. MERVIN (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **28**, 119; *C.-B.* **1909** II, 1944). — Schmelzen mit Na_2O_2 (nicht Erhitzen mit $K_2S_2O_8$ oder mit Perkarbonaten) führt TiO_2 in eine l. Verb. über, deren Lsg. in W. durch H_2SO_4 rot wird. Zu starkes Erwärmen zers. die Verb. Bei starker Verd. ist die Farbe gelb. Ggw. von HFl und von H_3PO_4 macht die Färbung schwächer. J. H. WALTON JR. (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 481; *C.-B.* **1907** II, 268).

Zu S. 22, Abschnitt c.) — Zwischen „c)" und „1." ist einzufügen: *Nachweis mit organischen Verbindungen.*

Zu c) 1. auf S. 22. — Die Rotfärbung, die Titansäure in H_2SO_4-Lsg. durch Hydrochinon noch bei 0.000001 T. Ti gibt, wird durch Ggw. von WO_3 beeinträchtigt. G. MAGRI u. G. ERCOLINI (*Atti dei Linc.* [5] **16** I, 331; *C.-B.* **1907** I, 1705). Sehr empfindlich ist die Rot- bis Braunfärbung des Morphins und die Kaffeebraunfärbung des β-Naphtols; ziemlich empfindlich die Rotbraunfärbung des Resorcins (nicht gefärbt durch Nb, Ta, W). Codein wird schwach gefärbt (vielleicht infolge Ggw. von Morphin), α-Naphtol grün bis dunkelgrünlichbraun, Pyrogallol stumpf dunkelrot, Salicylsäure tief rot, Apomorphin hellrotbraun, Narcein braun, Berberin klar braun, Narkotin braun. Die Phenole und Alkaloide werden in kleiner Menge in 8 bis 10 Tropfen konz. H_2SO_4 gelöst, worauf man festes K_2TiFl_6 zugibt. In den meisten Fällen wird die Farbe bei Verd. mit W. zerstört. Nicht gefärbt werden Cinchonidin, Strychnin, Chinidin und Atropin. ROY D. HALL u. E. F. SMITH (*Proc. Am. Phil. Soc.* **44**, (1905) 196).

Zu c) 2. auf S. 22. — Salicylate (NH_4- oder Na-) fällen sd. fast neutrale Titannitrat-Lsg. nicht, sondern färben nur gelb (Unterschied von Zr und Th). M. DITTRICH u. S. FREUND (*Z. anorg. Chem.* **56**, (1907) 344; *C.-B.* **1908** I, 298).

Auf S. 22 ist hinter Abschnitt c) 2. einzufügen:

3. *Dioxymaleinsäure* gibt mit Lsgg. des Ti^{IV} intensiv rötlichbraune Färbung. Die Rk. ist 15- bis 20 mal so empfindlich wie die mit H_2O_2. Alkalihydroxyde oder -karbonate entfärben fast vollständig, Fl bleicht. *Dioxyweinsäure* färbt in der Kälte nicht, gibt aber bei 70° bis 80°, wie Dioxymaleinsäure in konzentrierteren Lsgg., einen schokoladenbraunen Nd. FENTON (*Proc. Chem. Soc.* **24**, 133; *C.-B.* **1908** II, 497; *Ber.* **43**, 267; *C.-B.* **1910** I, 520). Dioxymaleinsäure dürfte auf Ti^{IV} zunächst reduzierend wirken, sodaß die gefärbte Verb. ein Salz des Ti^{III} ist. Ebenso verhält sich Dioxyweinsäure. PICCARD (*Ber.* **42**, (1909) 4341; *C.-B.* **1910** I, 96).

4. *Chromotropsäure* (eine Dioxynaphtalindisulfosäure) und ihre Alkalisalze geben in sauren Ti-Lsgg. (2 ccm $TiCl_4$ in 100 ccm 5%ig. HCl) tiefrote Färbung. (Unterschied von Zr, Nb, Ta, Dianerde.) Die Empfindlichkeit ist größer als die der H_2O_2-Rk. Denn Lsgg.,

die verdünnter als 0.000018 26 g TiO_2 in 1 ccm sind, werden noch intensiv rot gefärbt. Die Intensität der Färbung nimmt proportional dem Gehalt an Chromotropsäure zu. Die Empfindlichkeit wird (wie bei H_2O_2) durch NaCl, NH_4Cl, NaC_2H_3O nicht vermindert, durch HFl und NH_4Fl nicht unerheblich beeinträchtigt; Na_2HPO_4 fällt Ti, ehe Chromotropsäure (und H_2O_2) wirken kann. Die gefärbte Lsg. zeigt ein im blauen und violetten Teil lichtschwaches Spektrum, während der rote, gelbe und grüne Teil nicht verändert wird. Geisow. Freie Mineralsäuren beeinträchtigen die Rk., im allgemeinen direkt proportional ihrer Menge, Bei Ggw. von merklichen Mengen Oxalsäure kann man 0.000025 g TiO_2 in 50 ccm sehr deutlich erkennen. Roy D. Hall u. E. F. Smith (*Proc. Am. Phil. Soc.* **44**, (1905) 99).

5. *Kurkuma.* Der Auszug der durch W. von den l. Verunreinigungen befreiten Wurzel mit absol. A. gibt mit saurer Ti-Lsg. Rotfärbung. (Andere Färbungen mit Zr, Nb, Ta, Dianerde). Geisow (*Dissert.*, 23).

Zu S. 22, Abschnitt A, d). — $H_2S_2O_4$ färbt saure Ti-Lsgg. tief rot; die Färbung entsteht auch, wenn man Ti-Lsgg. mii einer Lsg. von $NaHSO_3$ versetzt und durch Zn reduziert. Geisow. H_2SO_2-Lsg. [oder $H_2S_2O_4$?] färbt K_2TiFl_6-Lsg. gelb, Roy D. Hall (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 1248), sofort orangegelb. M. E. Pennington (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, (1896) 52). [Über die Einw. anderer Reduktionsmittel s. S. 42 u. Nachträge dazu.]

Zu S. 23, Z. 6 v. o. — Zn und HCl gibt mit K_2TiFl_6-Lsg. eine klare grüne, Pennington, meergrüne, Hall, Färbung. [S. im übrigen S. 42 und die Nachträge dazu.] — Erwärmt man Titansäure mit wenig verd. HCl (1 : 1) und etwas Zinkblech und gießt die Lsg. nach einiger Zeit allmählich in eine w. Lsg. von Seignettesalz, die durch wenig Indigo-Lsg. gerade blau gefärbt ist, so verschwindet die Blaufärbung (Empfindlichkeit 0.00004 g Ti; die Färbung kommt beim Schütteln wieder). Noch empfindlicher (0.00001 g Ti) ist die Rk. bei Verwendung von Methylenblau, am besten ohne Seignettesalz. E. Knecht (*Chem. Ztg.* **31**, 639; *C.-B.* **1907** II, 485).

Auf S. 23 ist nach dem ersten Absatz einzufügen:

e) *Im Gang der qualitativen Analyse.* — Qualitative Trennung von den übrigen Metallen. Pozzi-Escot (*Bull. soc. chim. Belg.* **22**, 327; *C.-B.* **1908**, II, 1125.) — Nachweis im Lauf der qualitativen Unters. ohne Verwendung von H_2S und $(NH_4)_2S$. Pamfil (*Monit. scient.* [4] **21**, (1910) 641; *C.-B.* **1911** I, 1322.) — Einwendungen hiergegen: Roche (*Monit. scient.* [5] **1**, I, 87; *C.-B.* **1911**, I, 1442.)

Vergleichende Übersicht über die Rkk. der Ti^{II}-, Ti^{III}- und Ti^{IV}-Lsgg. — Auf S. 23 ist hinter dem zweiten Absatz einzufügen. — Brenzcatechin im Überschuß gibt mit stark verd. Ti^{III}-Lsgg. gelborange Färbung, die viel intensiver als die mit Oxalsäure und 15 mal empfindlicher als die H_2O_2-Rk. ist, sodaß 0.0002 mg in 1 ccm W. noch deutlich erkennbar sind. Die Rk. wird durch Mineralsäure verhindert, durch Alkalihydroxyde, -karbonate und NH_3 abgeschwächt. Piccard. Gibt man in 1 bis 2 l W. 1 ccm 10%ig. $CuSO_4$-Lsg. und dann 5 ccm käufliche $Ti_2(SO_4)_3$-Lsg. und rührt gut um, so beginnt sich nach einigen Min. sehr fein verteiltes Cu auszuscheiden (noch bei 1 T. Cu in 1000000 T. Lsg.), das im auffallenden Lichte kupferrot, im durchgehenden blau ist. Bei 1 g $CuSO_4$,$5H_2O$ in 1 l tritt der Nd. fast sofort ein; die Fl. wird undurchsichtig und sieht fast wie festes Cu aus. E. Knecht (*Ber.* **41**, 499; *C.-B.* **1908** I, 1141).

B. *Bestimmung.* — Zu S. 23, Z. 2 v. u. — Schnelle und genaue Methode zur Best. Barneby u. Isham (*J. Am. Chem. Soc.* **32**, 957; *C.-B.* **1910** II, 998.) Abgekürzte Methode. Barnebey u. Isham (*Eng. Min. J.* **91**, 216; *Chem. Ztg.* **35**, (1911) *Rep.*, 185.)

Zu S. 24, Schluß des ersten Absatzes. — Über Aufschluß vgl. a. Giles (*Chem. N.* **99**, 1, 25; *C.-B.* **1909** I, 510) und unter Abschnitt D). [S. 25 und weiter unten].

Zu S. 24, zweitem Absatz. — Maßanalytische Best. Gallo (*Gazz. chim. ital.* **38**, I, 658; *C.-B.* **1908** II, 829); Hibbert (*J. Soc. Chem. Ind.* **28**, 189; *C.-B.* **1909** I, 2018); Neumann (*St. u. Eisen* **30**, 457; *C.-B.* **1910** I, 1585); Weiss u. Kaiser (*Z. anorg. Chem.* **65**, 361; *C.-B.* **1910** I, 1583).

Zu S. 24, drittem Absatz. — Kolorimetrische Best. Mervin (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **28**, 119; *C.-B.* **1909** II, 1944); Weiss u. Kaiser; Neumann. Empfindlichkeit. Wells (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, 504; *Z. anorg. Chem.* **70**, 395; *C.-B.* **1911** I, 1558, 1885.) Anwendung des Helianthins. Gautier (*Rev. gén. Chim. pure appl.* **14**, 16; *C.-B.* **1911** I, 843.)

Zu S. 24, Schluß des vierten Absatzes. — Maßanalytische Best. durch $Fe_2(SO_4)_3$. Newton (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **25**, 130; *Z. anorg. Chem.* **57**, 278; *C.-B.* **1908** I, 1091.) Verbesserung des Verf. von Newton (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **25**, 130; *C.-B.* **1908** I, 1091) durch Gemmel (*Analyst* **35**, 198; *C.-B.* **1910** II, 110.)

C. *Trennungen des Titans bzw. des TiO_2.* — In diesen Abschnitt auf S. 24 und 25 ist bei den betreffenden Nrn. einzufügen:

2. *Al*: Weiss u. Kaiser (*Z. anorg. Chem.* **65**, 345; *C.-B.* **1910** I, 1583). [Vgl. a. die Anm. zu den Analysen auf S. 1210.] Neumann (*St. und Eisen* **30**, 457; *C.-B.* **1910** I, 1585).

8. *Fe*: Dittrich u. Freund (*Z. anorg. Chem.* **56**, (1907) 348; *C.-B.* **1908** I, 298). Weiss u. Kaiser. Gleichzeitige Abscheidung von Ti und Zr bei Ggw. von Fe. Dittrich u. Freund (*Z. anorg. Chem.* **56**, (1907) 337; *C.-B.* **1908** I, 297).

10. *Fe und Al*: Weiss u. Kaiser.

15. *Zr*: Dittrich u. Freund (*Z. anorg. Chem.* **56**, (1907) 346; *C.-B.* **1908** I, 298).

19. *Nb und Ta*: Weiss u. Landecker (*Z. anorg. Chem.* **64**, 65; *C.-B.* **1909** II, 1973). [S. a. ds. Handb. VI.]

Auf S. 25 ist vor Abschnitt D. einzufügen:

21. *Von den übrigen Metallen:* Pozzi-Escot (*Bull. soc. chim. Belg.* **22**, 327; *C.-B.* **1908**, II, 1125).

D. *Spezielle Methoden.* — Auf S. 25 ist „2. Analyse *Ti-haltiger Silikate*" zu ändern in: 2. *Ti-Best. in Mineralien.* — Es ist dann zu den Angaben auf S. 25 zuzufügen: Pamfil (*Monit. scient.* [4] **21**, (1910) 641; *C.-B.* **1911** I, 1322). Studien über die Analyse titanhaltiger Erze. Bornemann u. Schirrmeister (*Metall.* **7**, (1910) 711, 723; *C.-B.* **1911** I, I, 539). Best. in Thonerdemineralien nach der kolorimetrischen Methode. Gautier (*Rev. gén. Chim. pure appl.* **14**, 14; *C.-B.* **1911** I, 842). Pertitansäure und ihr Einfluß auf die volumetrische Best. von Fe in Ti-haltigen Mineralien. Knecht u. Hibbert (*J. Soc. Chem. Ind.* **30**, 396; *C.-B.* **1911** I, 1720). Im Cumberlandit. Warren (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **25**, 12; *C.-B.* **1908** I, 884). Im Ilmenit. Röer (*Chem. Ztg.* **33**, (1909) 1225; *C.-B.* **1910** I, 57).

3. *Analyse Ti-haltiger Eisenerze.* — Zu diesem Abschnitt auf S. 25. — Brown (*Met. Chem. Engng.* **8**, (1910) 616; *Chem. Ztg.* **35**, (1911) *Rep.*, 60).

4. *Ti-Best. in Eisen und Stahl.* — Zu diesem Abschnitt auf S. 25. — Classen (*Z. angew. Chem.* **1888**, 195). Analyse siliciumreicher Ferrotitanlegierungen. Trautmann (*Z. angew. Chem.* **24**, (1911) 877).

5. *In Böden und Pflanzenaschen.* — Zu diesem Abschnitt auf S. 25. — Best. in thonhaltigem Kalkstein. Ullmann u. Boyer (*Chem. N.* **100**, (1909) 323; *C.-B.* **1910** I, 963).

XI. — Auf S. 25 lies hier statt „XI. Verwendung von Ti-Verbb.

XI. Verwendung des Titans und seiner Verbindungen. — Zu S. 25, Z. 7 im ersten Absatz dieses Kapitels. — Weißtrübung von Gläsern und Emaillen durch TiO_2. Wuppermann u. Co. (*D. R.-P.* 115016 (1900); *Z. angew. Chem.* **14**, (1901) 67). Herst. von Titanemail. Chemische Fabrik Güstrow, Hillringhaus & Heilmann (*D. R.-P.* 207001 (1906); *C.-B.* **1909** I, 1295). TiO_2 in Krystallglasuren. Endell (*Sprechsaal* **44**, 1; *C.-B.* **1911** I, 934). Rutil bei Erzeugung der braunen Bunzlauer Glasur. Berge (*Sprechsaal* **44**, 130; *C.-B.* **1911** I, 1162). Ti in Email. Mayer u. Havas (*Sprechsaal* **44**, 188; *C.-B.* **1911** I, 1456).

Zu S. 25, Z. 5 v. u. im ersten Absatz von Kapitel XI. — Verbb. der allgemeinen Formel X_2SO_4,TiO_2SO_3 (X = Na, K, NH_4) sind für die technische Verwendung, z. B. als Farbbeize, sehr geeignet. Auch können daraus verwertbare Ti-Verbb. [Näheres im Original] gewonnen werden. F. M., D. D. a. H. Spence (*D. R.-P.* 123860 (1899); *Z. angew. Chem.* **14**, (1901) 955). Verwendung von Ti-Salzen in der Wollfärberei: Gaward (*Färber-Ztg.* **20**, 8; *C.-B.* **1909** I, 597). Zu Färbezwecken: Ladoff (*J. Ind. Eng. Chem.* **1**, (1909) 642; *C.-B.* **1910** I, 1067).

Zu S. 26, Schluß des ersten Absatzes. — Titrimetrische Best. organischer Farbstoffe durch Reduktion mit $TiCl_3$. Piccard (*Ber.* **42**, (1909) 4341; *C.-B.* **1910** I, 95). — Titration von Chloraten: Knecht (*J. Soc. Chem. Ind.* **27**, 434; *C.-B.* **1908** II, 96). Best. der Perchlorate mit Titanosalzen. Rothmund (*Z. anorg. Chem.* **62**, 108; *C.-B.* **1909** I, 1831); Stähler (*Chem. Ztg.* **33**, 759; *C.-B.* **1909** II, 1008); Rothmund u. Burgstaller (*Chem. Ztg.* **33**, (1909) 1245; *C.-B.* **1910** I, 681). — $TiCl_3$ in der volumetrischen Analyse zur Best. der Chinone. Knecht u. Hibbert (*Bër.* **43**, (1910) 3455; *C.-B.* **1911** I, 264). — Verwendung zur Unterscheidung ein- und mehrwertiger Säuren. Piccard (*Ber.* **42**, (1909) 4341; *C.-B.* **1910** I, 95). — Zur Best. kleiner Mengen Fluor. Steiger (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 219; *C.-B.* **1908** I, 1423). — Best. von Fe durch $KMnO_4$ nach Reduktion mit Titanosulfat. Newton (*Chem. N.* **97**, 218; *Z. anorg. Chem.* **58**, 378; *Chem. Ztg.* **32**, (1908) *Rep.*, 49, 409). $TiCl_3$ zur Titration von Fe u. Cr. Jatar *J. Soc. Chem. Ind.* **27**, 673; *C.-B.* **1908** II, 727).

Zu S. 26, hinter Absatz 2. — Vorlesungsversuch: Fällen von metallischem Cu durch Titansesquisulfate. KNECHT (*Ber.* **41**, 491; *C.-B.* **1908** I, 1141).

Zu S. 26, dritter Absatz, Z. 2 v. o. — Elektrische Heizkörper. BÖLLING (*D. R.-P.* 204123 (1907); *C.-B.* **1908** II, 1792).

Zu Z. 5 v. o. im dritten Absatz auf S. 26. — Feuersichermachen von Baumwollgewebe. H. SPENCE (*Vortrag vor der Soc. of Dyers and Colorists in Manchester*; *Färberztg.* (*Lpz.*) **53**, 236; *Z. angew. Chem.* **17**, (1904) 1124).

Zum Schluß des dritten Absatzes auf S. 26. — Al-Ti-Legierungen [Herst. im Original] sind härter und elastischer als Al, besonders wertvoll bei gleichzeitiger Ggw. von Cr. LONGLEY (*D. R.-P.* 62460 (1891); *Z. angew. Chem.* **1892**, 297). — Herst. von Legierungen mit genau zu bestimmender Zus. KUŽEL (*D. R.-P.* 204496 (1908); *C.-B.* **1909** I, 238). — Legierungen von Zn und von Sn mit Ti, A. ROSSI u. TITANIUM ALLOY Co. (*Am. P.* 979393 u. 979394 (1909)), mit anderen Metallen. ROSSI, übertragen auf TITANIUM ALLOY MANUFACTURING Co. (*Am. P.* 986505 (1910)). — Ti wirkt bei hohen Tempp. gleich dem Si entschwefelnd. MÜLLER (*Metall.* **7**, (1910) 537; *Z. angew. Chem.* **24**, (1911) 611).

Zu S. 26, Ende des Kapitels XI. — Titan im Hochofen. ROSSI (*J. Am. Chem. Soc.* **12**, 91; *Z. angew. Chem.* **1890**, 394). — Titaneisen. ROSSI, NAUGHTON. EDMONDS (*D. R.-P.* 118921 (1900); *Z. angew. Chem.* **14**, (1901) 373). BAHLSEN (*St. u. Eisen* **22**, 326; *Z. angew. Chem.* **15**, (1902) 681). FEISE (*St. u. Eisen* **28**, 697; *C.-B.* **1908** II, 107). GUILLET (*Rev. Mét.* **1**, (1904) 506; *Z. angew. Chem.* **18**, (1905) 341). GOLDSCHMIDT (*Electrochem. Ind.* **3**, (1905) 168, 226; *Z. angew. Chem.* **19**, (1906) 110). DELVILLE (*Rev. Chim. pure appl.* **9**, (1905) 302; *Eng. Min. J.* **80**, (1905) 589; *Z. angew. Chem.* **19**, (1906) 1557). X. [unbenannter Autor]. (*Eng. Min. J.* **88**, (1909) 1066; *Chem. Ztg.* **34**, (1910) *Rep.*, 80). VON MULTITZ (*St. u. Eisen* **29**, 1593; *C.-B.* **1909** II, 1902). LADOFF (*J. Ind. Eng. Chem.* **1**, (1909) 642; *C.-B.* **1910** I, 1067). VENATOR (*St. u. Eisen* **30**, 650; *C.-B.* **1910** I, 1995). — Erhöhung von Säurebeständigkeit von Fe-Cr-Legierungen durch Ti. MONNARTZ (*Metall.* **8**, 161, 193; *C.-B.* **1911** I, 1799). — Verschmelzen titanhaltiger Eisenerze auf titanfreies Eisen und auf siliciumarme Ti-Verbb. oder -Legierungen auf elektrischem Wege: BORCHERS (*D. R.-P.* 230122 (1908); *C.-B.* **1911** I, 361). Herst. von titanfreiem Eisen: H. BRUN-LANDMARK (*Norw. Pat.* 20623 (1909)). Bedeutung des Ti für die Technik, unter besonderer Berücksichtigung der Stahlindustrie: HAENIG (*Österr. Z. Berg-Hüttenw.* **56**, 177, 196, 208, 221; *C.-B.* **1908** I, 2166).

Als neuere Verwendungsarten treten ferner hinzu: In der Beleuchtungstechnik: Glühlampenfäden. SOC. FRANC. D'INCANDESCENCE PAR LE GAZ (SYSTÈME AUER) (*D. R.-P.* 234220 (1909); *C.-B.* **1911** I, 1618); KUŽEL [Vgl. bei Legierungen u. unter VI, B. (S 1210)]. — Titancarbid für Flammenbogenelektroden. ALLGEMEINE ELEKTRIZITÄTSGESELLSCHAFT (*D. R.-P.* 231231 (1910), 233125 (1910); *C.-B.* **1911** I, 697, 1165); LADOFF (*J. Ind. Eng. Chem.* **1**, (1909) 711; *C.-B.* **1910** I, 1304). — Titansuboxyd für elektrische Leiter mit feuerfestem isolierendem Überzug. GEBR. SIEMENS & Co. (*D. R.-P.* 206109 (1907); *C.-B.* **1909** I, 1055).

Verwendung von Stickstoffverbindungen des Titans: Zur Darst. von NH_3. BAD. ANILIN- & SODA-FABRIK (*D. R.-P.* 202563 (1907), 204204 (1907), 204847 (1907); *C.-B.* **1908** II, 1656, 1902; **1909** I, 412; *Österr. P.* 40719). Von Titanitridcarbid zur Darst. von Alkali- und Erdalkalicyaniden und Cyanamiden (wie bei Titannitrid [vgl. dieses, S. 1221]) BAD. ANILIN- & SODA-FABRIK (*D. R.-P.* 200986 (1907); *C.-B.* **1908** II, 838; *Franz. P.* 337001 (1908); *Chem. Ztg.* **32**, (1908) *Rep.*, 412).

Titan und Sauerstoff.

A. TiO. *Titanmonoxyd.* — Zu S. 27, Z. 8 v. o. — Lies: „*J. B.* **1890**“ statt „*J. B.* **1990**“.

E. Ti_2O_3. — Zu S. 28, Z. 4 v. o. — Statt Titantrioxyd lies *Titansesquioxyd.*

Zu S. 28, Z. 3 v. u. im Abschnitt E. — Violettrot, metallglänzend. Ditrigonalskalenoedrisch. [S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1906**, I, 103).] $\alpha = 87°10'$. a : c = 1 : 1.316. Kombination von c{111} mit r{100} und n{31$\bar{1}$}. D. 4.601. FRIEDEL u. GUÉRIN (*Ann. Chim. Phys.* [5] **8**, (1876) 38).

J. TiO_2. I. *Wasserfrei.* — Hier hinter ergänze auf S. 29:

I[1]. *Allgemeines.*

Zu S. 29, Ende von Abschnitt J, I¹. — Theoretische Betrachtungen über den Polymorphismus von Rutil, Brookit und Anatas. W. J. Sollas (*Proc. Roy. Soc.* [A] **80**, 267; *C.-B.* **1908** I, 1736). — Triboluminiszenz bei mineralischer Titansäure. Karl (*Compt. rend.* **146**, 1104; *C.-B.* **1908** II, 217). Dielektrizitätskonstante von künstlichem TiO_2 E = 31, elektrochemisch dargestellt 7.7. W. Schmidt (*Ann. Phys.* [4] **11**, (1903) 114).

Im Anfange des letzten Absatzes auf S. 29 ist einzufügen:

I². *Einzelne Verbindungen.*

a) *Rutil.* β) *Darstellung.* — Zu S. 30, Z. 3 v. o. — Einfluß von Beimengungen bei der künstlichen Darst. des Rutils: H. Traube (*N. Jahrb. Miner., Beilage* **10**, (1896) 470).

Zu S. 32, Ende des ersten Absatzes. — Rutil aus der Nähe von St. Peters Dome, Distrikt Pikes Peak, Co., D.[19] 4.288, mit 94.93% TiO_2, 3.77 FeO, 1.37 SiO_2, 0.71 H_2O, Summe 100.78. L. G. Eakins bei F. W. Clarke (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **419**, (1910) 253). [Vgl. a. Weiss u. Kaiser und unter e) weiter unten.]

Zu S. 32, Z. 3 im dritten Absatz. — Auf etwa 1000° erhitzter Rutil hat ein Emissionsspektrum, das Maxima bei 2.4, 3.2, 5.5 und 7.0 μ zeigt. Das Transmissions-Spektrum ist zu niedrig, als daß diese als Absorptionsbanden auftreten könnten. W. W. Coblentz (*Bull. Bur. Stand.* **5**, (1908) 168).

Zu S. 33, Z. 3 v. u. im ersten Absatz. — Statt „*J. Soc. Chem. Ind.*“ lies „*N. Jahrb. Miner.*“.

Zu S. 33, Ende des ersten Absatzes. — Genth (*Proc. Am. Phil. Soc.* **1882**, 400). Doss (*N. Jahrb. Miner.* **1894** II, 147).

b) *Brookit.* — Zu S. 34, Z. 4 v. u. im Abschnitt γ). — Zeigt für Li: $\alpha = 2.5048$, $\beta = 2.5418$, $\gamma = 2.6444$, $2V = 23°14'$; für Na 2.5832, 2.5856, 2.7414, 17°7', für Tl: $\alpha =$ 2.6265. Wülfing u. Rosenbusch (*Mkr. Physiogr. d. Mineralien* I, **2**, 123, 53). Achsenwinkel auch bei Von Zepharovich (*Z. Kryst.* **8**, (1884) 581). Auf 1000° erhitzter Brookit strahlt sehr wenig Licht aus. Im Transmissionsspektrum ist bei 3.1 μ eine Bande sichtbar. Leitet bei 1000° die Elektrizität gut. Coblentz.

c) *Anatas.* — Zu S. 35, Z. 13 v. u. — Hat die Brechungsindices ω und ε für Li: 2.5183 und 2.4523, Na: 2.5618 und 2.4886, Tl: 2.6066 und 2.5262. Wülfing u. Rosenbuch.

e) *Amorphes TiO_2.* — Zu S. 36, Z. 3 von Abschnitt e). — Man schließt Rutil durch konz. H_2SO_4 auf, oder löst käufliche Titansäure darin, verd. nach dem Erkalten, filtriert, fällt mit NH_3 und gelbem Ammoniumsulfid, wäscht mit verd. wss. SO_2 Eisen fort, glüht zur Entfernung (unvollständig) des S, löst in konz. H_2SO_4, verd. mit viel W. und erwärmt bei Ggw. von Natriumacetat, schm. den getrockneten Nd. mit der dreifachen Menge von reinem K_2CO_3 8 Stunden im Platintiegel, löst die Schmelze in 20 bis 25%ig. HFl, krist. K_2TiFl_6 aus, raucht mit konz. H_2SO_4 ab, fällt durch anhaltendes Kochen bei Ggw. von Natriumacetat und glüht den Nd. stark. Das Prod. ist von Nb, Ta, Fe, Mo und W völlig frei. H. Geisow (*Beiträge zur Kenntnis der selt. anorg. Säuren, Dissert., München* **1902**, 11). Käufliche Titansäure pflegt beträchtlich viel K_2TiFl_6 und NH_4Fl zu enthalten. Sie wird davon gereinigt durch Anrühren mit überschüssiger verd. H_2SO_4, Abdampfen in einer Platinschale, Verjagen des H_2SO_4-Überschusses durch dauerndes Erhitzen bis zum Glühen, Vereiben zu Pulver, längeres Behandeln mit überschüssigem verd. NH_3, sorgfältiges Auswaschen und Glühen. Cl. Winkler (*Ber.* **23**, (1890) 2657).

Zu S. 36, Z. 7 von Abschnitt e). — D. des scharf geglühten 4.21. Geisow (*Dissert.*, 19).

Zu S. 36, Z. 11 v. u. — Gibt als Bogenelektrode starkes Licht, verbessert in dieser Beziehung Magnetitelektroden. B. Monasch (*Illum. Eng.*, April **1910**; *El. World* **55**, (1910) 1219).

Zu S. 36, Z. 9 v. u. — Stark (längere Zeit bei etwa 1000°) geglühtes TiO_2 (ebenso wie Rutil) löst sich praktisch nicht in konz. H_2SO_4 und HFl, weniger stark geglühtes (durch Erhitzen der Orthotitansäure oder Metatitansäure auf 700° dargestelltes) leicht. Bornemann u. Schirrmeister

(*Metall.* **7**, 646; *C.-B.* **1910** II, 1870). HFl löst geglühtes sehr schwer. M. E. Pennington (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, (1896) 56). Die Löslichkeit geglühter Titansäure in H_2SO_4 wird durch H_2O_2 begünstigt. L. Weiss u. M. Landecker (*Z. anorg. Chem.* **64**, (1909) 71).

Zu S. 36, Z. 4 v. u. — Geschm. CuO scheidet darin gelöstes TiO_2 nicht in Kristallen ab (unähnlich SnO_2). L. Bourgeois (*Bull. soc. franç. minér.* **11**, (1888) 60).

II. *Hydrate des TiO_2.* — Zu S. 36, Z. 3 v. u. — Hinter „*Hydrate des TiO_2*“ ist einzufügen:

II[1]. *Allgemeines.* — Zu S. 36, Z. 3 v. u. — Der saure Charakter des Hydroxyds ist sehr schwach, der basische stark ausgeprägt: Beim Schmelzen mit Alkali und Auslaugen der Schmelze mit W. bleibt fast das gesamte Ti ungelöst, während es sich leicht in Säuren löst und mit H_2SO_4 ein beständiges Sulfat bildet. H. Geisow (*Beiträge zur Kenntnis der selt. anorg. Säuren, Dissert., München* **1902**, 16).

Zu S. 37, Ende des ersten Absatzes. — Das aus Thonen abgeschiedene Hydroxyd hat die Fähigkeit, sauerstoffhaltige Stoffe (W., A., Aceton usw.) aufzunehmen, während es sauerstofffreie (Bzl., Toluol, CS_2), mit Ausnahme der ungesättigten, an der Diffusion verhindert. Rohland (*Z. anorg. Chem.* **65**, (1909) 108; *C.-B.* **1910** I, 326). — Die Hydrate aus den diamantführenden Kiesen von Diamantina [vgl. Damour (*Bull. soc. géol.* **1855**/**56**)] enthalten P_2O_5, V_2O_5, Al_2O_3, etwas Fe und Ca, Oxyde des Di, Y und Cers. H. Gorceix (*Bull. soc. franç. minér.* **7**, (1884) 179).

II[2]. *Einzelne Verbindungen.* a) *Orthotitansäure, α-Titansäure.* — Zu S. 37, Z. 9 von Abschnitt a). — Läßt sich aus stark schwefelsaurer Lsg. durch Alkalien und NH_3 auch in der Siedhitze fällen und mit h. W. auswaschen, ohne in Säuren schwerlöslich zu werden. Bornemann u. Schirrmeister.

Zu S. 38, Z. 7 v. o. — Geht beim Waschen mit reinem W., namentlich zuletzt, trübe durch das Filter, nicht bei Anwendung von $^1/_2$%ig. wss. NH_3. Muß man mit Säure waschen, so ist eine verd., etwa 1%ig. Essigsäure, nicht Mineralsäure, zu benutzen und mit NH_3 enthaltendem W. nachzuspülen. L. Weiss u. M. Landecker (*Z. anorg. Chem.* **64**, (1909) 67).

Zu S. 38, Z. 9 v. o. — Verhältnismäßig ll. in Mineralsäuren; in abnehmendem Maße in HCl, HNO_3, H_2SO_4; unl. in Überchlorsäure. Weiss u. Landecker. Die klare Lsg. in konz. H_2SO_4 wird beim Kochen gelb und scheidet schließlich einen in konz. H_2SO_4 unl. Nd. ab. Lsgg. in ziemlich verd. H_2SO_4 scheiden ebenfalls Ndd. ab, Lsgg. in H_2SO_4 von mittlerem Wassergehalt auch bei längerem Kochen nicht. Bornemann u. Schirrmeister. Konz. H_2SO_4 (66grädige, rauchende, 2 T. H_2SO_4 und 1 T. W.) löst glatt beim Erhitzen. Die Lsg. bleibt beim Eingießen in jede Menge W. klar und beginnt sich erst bei $^1/_4$-stündigem Kochen zu trüben [Unterschied von Nb und Ta]. Sie bleibt bei stundenlangem Kochen mit 70%ig. Essigsäure klar. L. Weiss u. M. Landecker (a. a. O., 86). L. in verd. H_2SO_4 (Unterschied von Nb), und zwar in 40 g W. und 70 g H_2SO_4, D. 1.145, 0.33 g TiO_2 in 15 Minuten. Roy D. Hall u. E. F. Smith (*Proc. Am. Phil. Soc.* **44**, (1905) 193). Wird aus saurer Lsg. (H_2SO_4) nicht gefällt, wohl aber bei Ggw. von Nb oder Ta, namentlich durch größere Mengen SO_2 und beim Kochen. L. Weiss u. M. Landecker (a. a. O., 75). Die Löslichkeit in H_2SO_4 wird bedeutend größer, wenn man zugleich Perhydrol zusetzt. H_2O_2 bringt sehr schnell und vollständig in Lsg. bei Ggw. von NH_3, NH_4Cl, NaOH, Na_2CO_3, Na_2HPO_4, etwas schwerer als bei Niobsäure, leichter als bei Tantalsäure. Aus den Lsgg. ist die Verb. erst nach Zers. des H_2O_2 wieder fällbar. L. Weiss u. M. Landecker (a. a. O., 71, 72).

V,a) *Chemisches Verhalten des TiO_2 und der Hydrate.* — Zu S. 39, Z. 2 von Abschnitt V,a). — *Gegen H* ist zu ändern in:

1. *Verhalten gegen Reduktionsmittel.* — Zu S. 39, Ende von Abschnitt V, a, 1.). — Läßt man Dämpfe primärer Alkohole bei 350° bis 400° über geglühtes TiO_2 streichen, so bleibt unter 400° Reduktion und Zers. aus. Sabatier u. Mailhe (*Compt. rend.* **146**, (1908) 1376; *Chem. Ztg.* **32**, (1908) 759).

2. *Verhalten gegen Metalloide und deren Verbindungen.* — Zu S. 40, Z. 5 v. o. — Cl, das SCl_2-Dampf mit sich führt, verwandelt bei Rotglut in $2TiCl_4,SCl_4$ [s. dieses]. F. Bourion (*Ann. Chim. Phys.* [8] **20**, (1910) 563). Erhitzen mit Thionylchlorid liefert ein gelbes festes Prod., das $2TiCl_4,SCl_4$ zu sein scheint. G. Darzens u. F. Bourion (*Compt. rend.* **153**, 270; *C.-B.* **1911** II, 1201).

Zu S. 40, Z. 9 v. u. im ersten Absatz. — Die Rk.-Temp. mit CCl_4 beträgt 430°. Camboulives (*Compt. rend.* **150**, 175; *C.-B.* **1910** I, 989).

3. *Verhalten gegen Metalle, deren Oxyde und Salze.* — Zu S. 40, Z. 10 v. u. im Abschnitt 3. — $KHSO_4$, KFl und Alkalikarbonate schließen stets auf. Die Karbonat- und Bisulfat-Schmelze löst man zweckmäßig nicht in W., sondern in $H_2SO_4 + 2H_2O$. Bornemann u. Schirrmeister. Aus der Karbonatschmelze wird durch W. fast kein Ti gelöst. Geisow. [Vgl. S. 1217.] Rutil wird leicht aufgeschlossen durch eine Schmelze aus 2 T. Na_2CO_3 und 1 T. Borax; vielleicht zur quantitativen Trennung von Ti und Al brauchbar. Weiss u. Landecker (a. a. O., 82).

Zu S. 40, Ende von Abschnitt 3. — Schm. man Metallsulfide (Nickelstein und Ferrosulfid) im Lichtbogen mit überschüssigem Rutil und C, so entstehen in der heißesten Zone des Ofens unter großem Stromverbrauch schwefelfreie Doppelkarbide unter Verflüchtigung von Ti_2S_3. Beschickungen nach $2TiO_2 + Ni_3S_2 + 4C = 2TiS + 3Ni + 4CO$ und $TiO_2 + FeS + 2C = TiS + Fe + 2CO$ geben Schmelzen mit viel S und Sublimate mit wenig TiS und TiS_2 und viel Ti_2S_3. Erst bei Anwendung der doppelten Menge Rutil und so großem Kohlenüberschuß, daß sich aus Fe oder Ni und einem Teil des Ti Carbide bilden können, entstehen schwefelfreie Legierungen. Wirtschaftlich durchführen läßt sich das Verf. nicht, weil Ti_2S_3 nicht rein erhalten wird, und weil der Kraftverbrauch zu hoch ist. P. Müller (*Metall.* **7**, 537; *C.-B.* **1910** II, 1195).

Auf S. 41 ist hinter Z. 3 v. o. einzufügen:

5. *Katalytische Reaktionen des TiO_2.* — Kontakt-Wrkg. beim SO_3-Kontaktprozeß. L. Wöhler, Plüddemann u. P. Wöhler (*Z. physik. Chem.* **62**, 641; *C.-B.* **1908** II, 645). — Katalytischer Einfluß bei Best. der Dampfdichte. Kling (*Compt. rend.* **152**, 702; *C.-B.* **1911** I, 1271). — Katalysator der Esterifizierung. Sabatier u. Mailhe (*Compt. rend.* **150**, 823; *C.-B.* **1910** I, 1921). Katalytische Spaltung von Estern. Sabatier u. Mailhe (*Compt. rend.* **152**, 669; *C.-B.* **1911** I, 1281). Ameisensäure wird oberhalb 170° durch TiO_2 katalytisch in CO und H_2O gespalten; bei 320° entwickeln sich in 1 Minute 150 ccm CO. P. Sabatier u. A. Mailhe (*Compt. rend.* **152**, 1212; *C.-B.* **1911** II, 16).

b) *Verbindungen mit Säuren.* α) *Mit α-Titansäure.* — Auf S. 41, 2. Absatz v. u. lies statt der dort stehenden Vorzeichnung:

Verhalten saurer Lösungen und der Lösungen des Ti^{IV} im allgemeinen. In der Kälte und beim Erhitzen. — Zu S. 41, Z. 1 des zweiten Absatzes v. u. — [Vgl. a. S. 22, 38, 1213, 1217.]

Verhalten gegen Säuren. — Zu S. 40, Z. 1 des letzten Absatzes. — [Vgl. a. S. 22, 38, 1213 u. 1217.]

Zu S. 41, Z. 2 des letzten Absatzes. — H_3PO_2 fällt K_2TiFl_6-Lsg. M. E. Pennington (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, (1896) 52).

Zu S. 41, Z. 3 v. u. — Weinsäure fällt K_2TiFl_6 (5 g in 400 ccm W.) nicht; verhindert die Fällung durch Ammoniak. Roy D. Hall (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 1250).

Zu S. 42, Z. 5 v. o. — Ameisen-, Essig-, Oxal-, Fumar-, Malein-, Bernstein-, Benzoe- und Salicylsäure fällen K_2TiFl_6 nicht. Äpfelsäure fällt nur bei Ggw. von NH_3 in starkem Überschuß. HALL (a. a. O., 1246).

Zu S. 42, Z. 8 v. o. — Galläpfelgerbsäure [in alkoh. Lsg.] gibt mit K_2TiFl_6 [die Lsg. mit einem Tropfen HCl angesäuert?] strohgelbe Färbung, die sich nicht wesentlich ändert, wenn sich nach einiger Zeit ein flockiger Nd. abscheidet. PENNINGTON (a. a. O., 51). Neutraler Galläpfelextrakt färbt rot ohne Nd., gelb in Ggw. von etwas HCl. HALL (a. a. O., 1250).

Auf S. 42 ist Z. 9 v. o. folgendermaßen zu lesen:

Verhalten gegen anorganische und organische Basen, Alkalikarbonate und Ammoniumsulfid. — Die folgenden Angaben sind an den entsprechenden Stellen des dritten Absatzes auf S. 42 einzufügen. — KOH fällt (die Lsg. von K_2TiFl_6) nicht ganz vollständig, NaOH vollständig; der Nd. ist unl. in Wasser. ROY D. HALL u. E. F. SMITH (*Proc. Am. Phil. Soc.* **44**, (1905) 191). NaOH fällt vollständig. HALL (a. a. O., 1247). — Die meisten Alkylamine, Alkylendiamine, Hexylamin, Benzylmethylamin, Piperidin, Camphylamin, Dibenzylamin, Pyridin fällen vollständig (Unterschied von Nb), andere organische wenig starke Basen (wie Pikolin, die Aniline, Chinolin) unvollständig oder langsam (Unterschied von Nb), eine größere Zahl nicht. HALL u. SMITH (a. a. O., 193). α-Nitroso-β-Naphtol (in 50%ig. Essigsäure) wirkt nicht. HALL. — Na_2CO_3 fällt vollständig, $(NH_4)_2CO_3$ gibt in der Kälte erst nach 24 Stunden einen schwachen Nd., $KHCO_3$ in der Kälte keinen, einen unvollständigen beim Kochen. HALL (a. a. O., 1247).

Verhalten gegen Salze. — Dieser Abschnitt auf S. 42 ist durch Folgendes zu vervollständigen. — $Na_2S_2O_3$ gibt (in K_2TiFl_6-Lsg.) langsam einen schwachen Nd.; Na_2SO_3 einen, der beim Kochen unvollständig ist und in saurer Lsg. nicht erscheint, HALL; $NaHSO_3$ einen weißen. PENNINGTON. $(NH_4)_2SO_4$ und K_2SO_4 verändern nicht. HALL. KJ fällt nicht (es wird J frei), PENNINGTON; KJO_3 im Überschuß bei heftigem Kochen vollständig, $KClO_3$, $KBrO_3$ und $KClO_4$ nicht. HALL. Na_2HPO_4 gibt, quantitativ, HALL, einen weißen Nd. [Unterschied von Nb]; $Na_4P_2O_7$ fällt, PENNINGTON, wie $NaPO_3$ nicht, HALL. $BaCO_3$-Emulsion fällt vollständig in der Kälte. HALL. KCN fällt, PENNINGTON, vollständig; KSCN in konz. Lsg. kristallinisch, HALL; überschüssiges KSCN nach Zugabe von Zn und starker HCl nicht. [Unterschied von Nb.] PENNINGTON. Das Ammoniumsalz der Ameisensäure gibt langsam einen Nd., der beim Kochen fast vollständig wird, das der Fumar-, Malein- und Benzoesäure beim Kochen, in letzterem Fall unvollständig, das der Oxalsäure und Citronensäure nicht, in letzterem Fall auch bei Zusatz von überschüssigem NH_3 nicht. $BaCl_2$ erzeugt einen schwachen Nd., der beim Kochen schwer und flockig wird und l. in Säuren ist. HALL. K_2CrO_4 fällt einen Nd., der l. in W., PENNINGTON, fast vollständig und unl. in W. ist. $K_2Cr_2O_7$, Natriumwolframat und Natriummolybdat wirken nicht. HALL. Der durch $Pb(C_2H_3O_2)_2$ entstehende weiße, PENNINGTON, Nd. ist l. in HNO_3. HALL. $K_3Fe(CN)_6$ fällt kristallinisch. HALL. $HgNO_3$ liefert gelblichgrüne Fällung. PENNINGTON. $HgCl_2$ und $AgNO_3$ wirken nicht. HALL.

Verhalten gegen Reduktionsmittel. — Zu Z. 3 v. u. in diesem Abschnitt auf S. 42. — Die Reduktion, die nur bis zu Ti^{III} geht, erfolgt für a- und b-Titansäure am besten in schwefelsaurer Lsg. Sie wird durch zunehmende Konz. der H_2SO_4 beschleunigt; aber in schwach saurer Lsg. (auf 100 ccm Lsg. 10 ccm H_2SO_4, D. 1.3) entsteht ein stabileres Salz. G. GALLO (*Atti dei Linc.* [5] **16** I,

325; *C.-B.* **1907** I, 1600). Hält man die Titansäure durch viel überschüssige Oxalsäure in Lsg., so werden die Lsgg. durch Zinkstaub oder Zinkschwamm je nach der Verd. schwarz, braun oder gelb (wie bei Nb), in phosphorsaurer Lsg. bei Ggw. von genug freier Säure stets violett oder lila. W. B. Giles (*Chem. N.* **96**, 37; *C.-B.* **1907** II, 1056). — 50%ig. Magnesiumzink reduziert in stark HCl-saurer Lsg. beim Erwärmen schnell. F. W. Hinrichsen (*Chem. Ztg.* **31**, 738; *C.-B.* **1907** II, 1358). — Phosphorige und unterphosphorige Säure geben [wohl mit der Lsg. von 2 ccm $TiCl_4$ in 10 ccm 5%ig. HCl] in der Wärme ein tief blaues Prod., das sich wohl auf Ti_2O_3 zurückführen läßt; eine Lsg. von Schwefelblumen in rauchender H_2SO_4 liefert bei 210° ein nach Vertreibung der H_2SO_4 graublaues Endprod., vielleicht ein Derivat des Ti_3O_5 oder Ti_7O_{12}. — As_2O_3 reduziert nicht. — TiO_2 gibt beim Schmelzen mit $NaPO_3$ in H nach Zusatz von $FeSO_4$ ein violettrotes Prod. H. Geisow (*Beiträge zur Kenntnis der selt. anorg. Säuren, Dissert., München* **1902**, 25). — Zn reduziert Titansäure unvollkommen. Beim Erhitzen von Gemengen verschiedener Zus. in H zur Rotglut entsteht ein schmutzig blaugraues Pulver, das im wesentlichen aus TiO_2 (mit ganz wenig Gehalt an TiO) besteht. Cl. Winkler (*Ber.* **23**, (1890) 2660). [Vgl. a. C.) auf S. 27.]

Zum Schluß dieses Abschnittes auf S. 42. — [Vgl. a. S. 23 u. 1213.]

Vor den Abschnitt b, β) *auf S. 42 ist einzufügen:*

Verschiedenes. — Bei der Elektrolyse von K_2TiFl_6-Lsg. (Platinschale, 2 Amp., 6 Stunden) bildet sich eine geringe Menge Hydroxyd. Pennington (a. a. O., 55). — Formoxim in alkal. Lsg. fällt nicht, auch nicht nach Zusatz von NH_3. Geisow (*Dissert.*, 35); Hall u. Smith (a. a. O., 212).

K. *Titanperoxyde.* a) TiO_3. β) *Eigenschaften.* — Zu S. 44, 3. Absatz v. u. — Die elektromotorische Wrkg. ist die reduzierender Agentien. Die mit der Elektrode $Hg/Hg_2SO_4,H_2SO_4$(n.) gemessene EMK. (gegen H; Schwankungen bis 0.03 Volt) einer Lsg. von 1 g-Mol. TiO_2 in 10 l n.H_2SO_4, die mit H_2O_2 versetzt wird, beträgt, unter der Voraussetzung, daß TiO_2 quantitativ in TiO_3 übergeht,

bei $\frac{TiO_3}{TiO_2}$	9.5 / 90.5	12.7 / 87.3	17.1 / 82.9	44.0 / 56.0	48.3 / 51.7	98.0 / 2.0
an blankem Pt	−0.839	−0.830	−0.849	−0.835	−0.831	−0.855
an platiniertem Pt	−0.812	−0.825	−0.831	−0.828	−0.813	−0.837

A. Mazzucchelli u. C. Barbero (*Atti dei Linc.* [5] **15** II, 35, 109; *C.-B.* **1906** II, 745, 1101). — Hydroxylamin reduziert ohne zu fällen (Unterschied von Nb). SO_2 im Überschuß (über die zur Entfärbung nötige Menge) fällt, auch bei langem Kochen, keine Titansäure (Unterschied von Nb_2O_5 und Ta_2O_5); aber bei Ggw. von Nb und Ta reißen die Ndd. von $Nb(OH)_5$ und $Ta(OH)_5$ sehr viel Ti mit. [Näheres ds. Handb. VI.] L. Weiss u. M. Landecker (*Z. anorg. Chem.* **64**, (1909) 88).

Zu S. 44, Schluß. — Die Empfindlichkeit der photographischen Platte gegen H_2O_2 [vgl. ds. Handb. I, 1, 134 und 819) erlaubt es, das Wesen der Verbb. von TiO_2 mit H_2O_2 zu erkennen. H_2O_2 ist mit TiO_2 eng verbunden, falls die H_2O_2-Menge gering ist, da eine solche Lsg. auf die Platte nicht wirkt. Sobald die Lsg. aber 1 Mol. H_2O_2 auf 1 Mol. TiO_2 enthält, tritt Einw. ein. TiO_2,H_2O_2 dissoziiert also schwach. Vielleicht existiert daneben noch eine zweite stark dissoziierte Verb., $TiO_2,2H_2O_2$. Die spektrophotometrische Analyse, die nur den Gehalt an der gefärbten Verb. mißt, gibt also etwas zu niedrige Werte. O. u. A. Dony (*Bull. soc. chim. Belg.* **22**, 224; *C.-B.* **1908** II, 569).

Titan und Stickstoff.

I. Stickstofftitan, Titannitride. — Auf S. 45 ist auf der ersten Zeile dieses Kapitels vor — einzufügen:

A. *Allgemeines und Produkte von nicht angegebener Zusammensetzung.* — Zu Z. 3 v. u. in diesem Abschnitt auf S. 45. — Hierher gehört der Abschnitt e) von S. 47. — Beim Erhitzen von Ti im NH_3-Strom bildet sich ein bronzefarbenes

Nitrid mit 5% bis 6.8% N. Gegen H sehr beständig. Wird nur durch h. konz. H_2SO_4 oder beim Erhitzen an der Luft zersetzt. Henderson u. Galletly (*J. Soc. Chem. Ind.* **27**, 387; *C.-B.* **1908** II, 16). — Technisch mit Hilfe des N der Luft dargestellte Titannitride enthalten Verunreinigungen (unschädliche: Fe, C, Silikate, und schädliche: Metallkarbide, Silicide, Phosphide und ähnliche). Von diesen lassen sie sich durch Behandlung mit Säuren oder Oxydationsmitteln reinigen, die bei richtiger Bemessung oder bei Anwendung unter milden Bedingungen nur die Verunreinigungen zerstören oder in unschädliche Stoffe verwandeln und das Nitrid völlig oder doch der Hauptsache nach unverändert lassen. Badische Anilin- und Soda-Fabrik (*D. R.-P.* 237436 (1909); *C.-B.* **1911** II, 650). — Die durch TiO_2 bewirkte Amethystviolett-Färbung der Phosphorsalzschmelze wird möglicherweise durch Titannitrid hervorgerufen. Vielleicht liegt diese Verb. auch im Amethyst vor. [Vgl. a. S. 1208.] Hermann (*Z. anorg. Chem.* **60**, (1908) 369; *C.-B.* **1909** I, 331). — Der spez. elektrische Widerstand ist von der Größenordnung des reinen Metalls. Diese Tatsache bestätigt die frühere Annahme, daß N mit Ti nur feste Lsgg., aber keine chemischen Verbb. eingeht. Shukoff (*J. russ. phys. Ges.* **42**, 40; *C.-B.* **1910** I, 1221).

Zu S. 45, Schluß des ersten Absatzes von Kapitel I. — Ein aus $TiCl_4$ durch Behandlung mit NH_3 hergestelltes Nitrid [also wesentlich c)] liefert in glatter Rk. Cyanide oder Cyanamide, wenn es (mit oder ohne Zusatz von Flußmitteln) mit Oxyden, Karbonaten, Sulfaten oder anderen Salzen der Alkali- oder Erdalkalimetalle in Ggw. von C erhitzt oder geschmolzen wird. Der C wird in Form von Ruß, Kohle oder kohlenstoffhaltigen Prodd. (Pech oder dergl.) zugesetzt oder während der Rk., z. B. durch Einleiten von C abscheidenden Gasen, zugeführt. Dabei entstehen aus Alkalien nur Cyanide, aus BaO ein Gemenge von $Ba(CN)_2$ und Baryumcyanamid, aus CaO fast ausschließlich Calciumcyanamid. Die entstehende Titansäure läßt sich leicht wieder in Nitrid überführen, sodaß eine ständige Wiederbenutzung erfolgen kann (Vorteil gegen die Benutzung von Bornitrid oder der Erdalkalinitride). Bad. Anilin- & Soda-Fabrik (*D. R.-P.* 200986 (1907); *C.-B.* **1908** II, 838). [Vgl. a. unter Verwendung des Ti und seiner Verbb., S. 1215].

Auf S. 45 ist vor a) Ti_2N_2 *einzufügen:*

B. *Bestimmte Verbindungen.* a) Ti_2N_2. — Zu S. 45, Z. 1 dieses Abschnittes. — Aus dieser Verb. besteht der größte Teil der von Schneider und seinen Vorgängern als Ti_3N_4 betrachteten Produkte. O. Ruff u. F. Eisner (*Ber.* **41**, 2251; *C.-B.* **1908** II, 490).

Zu S. 45, Z. 10 dieses Abschnitts. — 4. Durch Erhitzen von Ti (Material C und D [S. 1208, 1210]) im N-Strom in einem Porzellanrohr im Platinfolienofen von Heraeus bis 1400° [Apparatur im Original]. Weiss u. Kaiser (*Z. anorg. Chem.* **65**, (1910) 345). — 5. Aus Ti_3N_4 durch sechsstündiges Erhitzen im Porzellanrohr im NH_3-Strom auf 1500°. Ruff u. Eisner (*Ber.* **41**, 2150; *C.-B.* **1908** II, 490). [Vgl. a. bei Ti_2N_3H (S. 1223) und TiNCl (S. 1228).]

Zu S. 45, Z. 6 v. u. in diesem Abschnitt. — Schön bronzefarben. Ruff u. Eisner.

Zu S. 45, Z. 4 v. u. in diesem Abschnitt. — $D.^{18}$ (Mittel aus mehreren Bestt.) 5.10. Ruff u. Eisner.

Zu S. 45, Z. 2 v. u. in diesem Abschnitt. — Kann durch Überleiten von Cl (bis 270°) oder Behandeln mit fl. Cl nicht in Titannitridchlorid übergeführt werden. Ruff u. Eissner.

Zu S. 45, Schluß von Abschnitt I,a).

	Ruff u. Eisner		Weiss u. Kaiser			
			(α)		(β)	
Ti	77.42	77.11				
N	22.58	22.63	19.12	21.44	23.31	21.95
Ti_2N_2	100.00	99.74				
Ti^{III}	77.4	76.9				

(α) aus Material C, (β) aus Material D. Weiss u. Kaiser.

c) Ti_3N_4. — Zu S. 45, Z. 2 v. u. — [S. a. oben unter A.) und B,a).]

Zu S. 46, Z. 11 v. o. — Man leitet einen trockenen NH_3-Strom über $TiCl_4$, $6NH_3$ und erhitzt allmählich stark. Ruff u. Eisner. Man erhitzt $TiCl_4$,$4NH_3$ im NH_3-Strom. N. Whitehouse (*J. Soc. Chem. Ind.* **26**, 738; *C.-B.* **1907** II, 1560). — Man erhitzt im Schiffchen $TiCl_4$ auf 150° in einer NH_3-Atmosphäre und läßt darin erkalten. So entsteht ein gelbes, teilweise mit dunklerem Pulver gemischtes Prod. (jedenfalls Ti_3N_4 im Gemenge mit NH_4Cl), das auch nach zehntägigem Liegen in abs. Methylalkohol (wobei es dunkler wird), obwohl frei von Cl, nach Konstantwerden in der Leere keine befriedigenden Analysenzahlen gibt. Gef. 72.04% Ti, 28.63 N, Summe 100.67, Ti : N = 1.5 : 2. Durch Überleiten von trocknem NH_3 über fein verteiltes TiO_2 nicht darstellbar. H. Geisow (*Beiträge zur Kenntnis der selt. anorg. Säuren, Dissert., München* **1902**, 17).

Zu S. 46, Z. 14 v. o. — Nicht flüchtiges blauschwarzes Pulver oder bronzefarbener fest haftender Überzug. Ruff u. Eisner. Bronzebraun. Whitehouse.

Zu S. 46, Z. 22 v. o. — Unl. in verd. Säuren. Wird zers. von h. konz. H_2SO_4 und konz. HNO_3, besonders bei gleichzeitigem Zusatz von HFl, und von sd. KOH. Verhält sich in dieser Beziehung wie TiN. Ruff u. Eisner.

Zu S. 46, Ende von Abschnitt c). — Ist kein reines Ti_3N_4, sondern nur ein Zwischenprod. auf dem Wege zu TiN. Enthält im Mittel 72.1% Ti, 20.77 N, 4.36 O, 2.64 Cl (ber. für Ti_3N_4: 72.00 Ti, 28.00 N). Der Gehalt an O und Cl war den früheren Forschern offenbar entgangen. 72.5% des obigen Gehalts an Ti sind nicht als Ti^{IV}, sondern als Ti^{III} zugegen. Die wahrscheinliche Zus. des Wöhler-Schneider'schen Nitrids ist: 1.097 Mol. = 68% TiN, 0.069 Mol. = 13.8% Ti_3N_4(?), 0.136 Mol. = 10.9% TiO_2(?), 0.074 Mol. = 7.2% TiNCl. Hierbei erscheinen 13.8% Ti_3N_4 neben 10.9 TiO_2. Es ist das nicht wahrscheinlich; eher dürfte Ti_3N_4 mit einem Teil des TiO_2 zusammen als Oxynitrid $(TiN)_2O$ vorliegen. Ruff u. Eisner.

d) TiN_2. — Zu S. 46, Z. 2 von Abschnitt d). — Die Darst. nach Wöhler aus TiO_2 und NH_3 muß im Porzellanrohr bei mindestens 1000° bis 1100° erfolgen. Selbst bei 1400° bis 1500° wird die B. erst nach 4 bis 6 Stdn. vollständig. Ruff (*Ber.* **42**, 900; *C.-B.* **1909** I, 1537). Durch Überleiten von NH_3 über fl. $TiCl_4$ nicht zu erhalten. Geisow.

Abschnitt e) auf S. 47 kommt zu A.) auf S. 45. [S. vorher.]

II. — Hierfür lies auf S. 47 zunächst [die Verb. $Ti(NH_2)_4$ wird B.]:

II. Titan, Stickstoff und Wasserstoff. A. Ti_2N_3H. — Konstitution wahrscheinlich N ⋮ Ti.NH.Ti ⋮ N. — Man erhitzt $TiCl_4$ im Schiffchen auf dunkle Rotglut in einer NH_3-Atmosphäre und läßt darin erkalten. Es bildet sich zunächst $TiCl_4$,$4NH_3$, dann wohl Ti_3N_4 [s. dieses], das nach $2Ti_3N_4 + NH_3 = 3Ti_2N_3H$ die Verb. gibt. Auch aus Ti_3N_4 durch NH_3 bei höherer Temp. — Stahlblaues einheitliches Pulver. Geht beim Glühen glatt in TiO_2 über. — Gef. 70.60 u. 70.23% Ti, 30.01 u. 29.98 N, Summe 100.61 u. 100.21, Ti : N = 1.47 : 2.10. Gef. 0.81% H (ber. 0.72). Geisow.

B. $Ti(NH_2)_4$. *Titanamid.* — Zu S. 47, Schluß dieses Abschnitts. — Nach der Vorschrift von Stähler entsteht ein Prod. von etwa der Zus. 0.02 TiO_2, $Ti_{1.0}N_{0.86}Cl_{1.43}$, 3.5 bis 5 NH_3. Bei Ggw. von mehr Feuchtigkeit tritt an die Stelle von Cl teilweise O. Bei vorsichtigem Erhitzen in der Leere gibt die Verb. NH_3 und einen Teil des Cl als HCl oder NH_4Cl ab unter Hinterlassung von TiNCl [vgl. dieses]. Ruff u. Eisner.

III. Titan, Stickstoff und Sauerstoff. — Auf S. 47 ist vor III,a) einzufügen:

a°) *Titanoxynitrid.* Ti_2N_2O(?). — S. oben unter I,B,c).

Titan und Schwefel.

I. Titansulfide. A. TiS. — Zu S. 48, Z. 6 im Abschnitt A. — [Über die B. vgl. a. bei TiO_2 (S. 1218).]

B. Ti_2S_3. — Zu S. 48, Z. 8 von Abschnitt B. — Auch N. Whitehouse (*J. Soc. Chem. Ind.* **26**, 738; *C.-B.* **1907** II, 1560) erhält die Verb. durch Erhitzen von TiS_2 in H und N. Zu S. 48, Schluß von Abschnitt B. — [Über die B. vgl. a. bei TiO_2 (S. 1218).]

C. TiS_2. — Zu Darst. (1) in diesem Abschnitt auf S. 48. — Auch N. Whitehouse erhält die Verb. aus TiO_2 und CS_2 bei Rotglut.

Zu S. 49, Schluß der ersten Absatzes. — [Über die B. von TiS_2 vgl. a. bei TiO_2 (S. 1218).].

II. Titan, Schwefel und Sauerstoff. A. *Verbindungen des Ti^{III} mit H_2SO_4.* a). — Hier hinter lies auf S. 49, Z. 7 v. u. — *Titansesquisulfate bzw. Titanosulfate* statt Titanisulfat und erweitere folgendermaßen:

a) *Titansesquisulfate von unbekannter Zusammensetzung und in Lösung.* Zu S. 49, Z. 2 v. u. — Man elektrolysiert $Ti(SO_4)_2$-Lsg. [vgl. bei $TiCl_3$ (S. 1226)]. P. Spence & Sons und H. Spence (*Engl. P.* 18108 (1902); *Abridgements of Specific., Class 1, Period* 1901/4, 85). Die Ausbeute an $Ti_2(SO_4)_3$ steigt bei Bleielektroden mit abnehmender Stromdichte und zunehmender Temp. und Konz. der $Ti(SO_4)_2$-Lsg. Mit 400 ccm einer Lsg. von 40.8 g $Ti(SO_4)_2$ in 1 l erhält man bei 14 Amp./qcm bzw. 6.8 Amp. nach 20 Minuten 31 bzw. 62%, nach 33 Minuten 22 bzw. 50% Ausbeute. Durch Temp.-Steigerung kann die Ausbeute beträchtlich erhöht werden [Zahlen im Original]. Der Einfluß der Konz. zeigt sich bei der Elektrolyse mit etwa 7 Amp./qcm bei 15° bis 17° in den folgenden Zahlen für die Ausbeuten: bei 85 g $Ti(SO_4)_2$ in 1 l 75%, bei 42.5 g 33%, bei 17 g 2.2%. Doch konnten bei Anwendung von Platinelektroden im Gegensatz zu diesem Ergebnis bei Pb-Elektroden keine sehr großen Verschiedenheiten beobachtet werden. W. H. Evans (*Mem. Proc. Manch. Liter. Phil. Soc.* **49**, I; *Chem. N.* **90**, (1904) 314).

Zu S. 50, Z. 2 v. o. — Die Lsg. ist bei Abwesenheit eines Katalysators beständig und hat von allen beständigen Metallsalz-Lsgg. die stärkste reduzierende Kraft. B. Diethhelm u. F. Foerster (*Z. physik. Chem.* **62**, 129; *C.-B.* **1908** I, 2138).

B. *Verbindungen des Ti^{IV} mit H_2SO_4.* — Hier hinter lies auf S. 50 statt *Titansulfate*: *Titanisulfate* und weiter statt der Vorzeichnungen der Abschnitte a), b), c), d) „b), c), d), f)".

Vor Z. 5 v. u. auf S. 50 lies:

a) $7TiO_2,SO_3$. — Ein Zers.-Prod. von TiO_2,SO_3 mit den Tensionen:

t°	545	560	592	595
Druck in mm	24	38	92	300

L. Wöhler, W. Plüddemann u. P. Wöhler (*Ber.* **41**, 712; *C.-B.* **1908** I, 1363).

d) $2TiO_2,SO_3$. — Zu S. 51, Z. 1 v. o. — Man erhitzt $4TiO_2,3SO_3$ auf 420° bis 430°. H. Geisow (*Beiträge zur Kenntnis der seltenen anorganischen Säuren, Dissert., München* **1902**, 12). — Die durch Zers. von TiO_2,SO_3 bis zu diesem Gehalt dargestellte Verb. zeigt folgende Tensionen [beim Erhitzen in der Leere]:

t°	524	574	580	590	600	610
Druck in mm	15	60	86	214	394	592

L. Wöhler, W. Plüddemann u. P. Wöhler. — Gef. 34.63% SO_3; $TiO_2 : SO_3 = 0.87 : 0.43$. Geisow.

Auf S. 51 ist hinter Z. 2 v. o. einzufügen:

e) $4TiO_2,3SO_3$. — Man löst reinstes TiO_2 [S. 1216] in konz. H_2SO_4 und erhitzt im Luftbad allmählich auf 340° bis zur Gewichtskonstanz (18 Stunden).

— [Konstitution im Original]. — Gef. 57.76% TiO_2, 42.24 SO_3, $TiO_2 : SO_3 = 0.72 : 0.54$. Geisow.

f) TiO_2,SO_3. *Bzw.* TiO,SO_4. — Hier hinter lies unter d) auf S. 51:

α) *Wasserfrei.* — Zu S. 51, Ende des zweiten Absatzes. — Die aus der Sulfat-Lsg. in konz. H_2SO_4 durch Abrauchen der Säure dargestellte Verb. zeigt nach L. Wöhler, W. Plüddemann u. P. Wöhler folgende Tensionen:

t°	468	490	530	550	560	570	580
Druck in mm	13	14	28	85	238	448	über 1 Atm.

Statt der Vorzeichnungen e), f), g) *auf S. 51 lies:*

β) *Mit 1 Mol.* H_2O.

γ) *Mit 2 Mol.* H_2O.

δ) *Mit 5 Mol.* H_2O.

Auf S. 51 füge vor Z. 5 v. u. ein:

g) *TiO_2 mit mehr als 1 Mol. SO_3.* α) *Allgemeines.* — Verbb. mit mehr als 1 Mol. SO_3 auf 1 Mol. TiO_2, konnten im Gegensatz zu Faber (*Chem. Ztg.* **31**, 263; *C.-B.* **1907** I, 1153) [und h) und i) auf S. 51] durch vorsichtiges Abrauchen von TiO_2 mit H_2SO_4 nicht erhalten werden. L. Wöhler, W. Plüddemann u. P. Wöhler.

Statt h) und i) auf S. 51 lies: β) *und* γ).

III. Titan, Schwefel und Stickstoff. — Auf S. 52 ist am Ende dieses Abschnitts einzufügen:

d) $(NH_4)_2SO_4,TiO_2(SO_4),xH_2O$. — Konstitution $(NH_4SO_4)_2 : Ti : O_2, xH_2O$. — Darst. wie die des K-Salzes. — Erstarrt unter A.-Ae. Wird leicht zers. — Gef. $(NH_4)_2O : O$ (aktiv) $: TiO_2 : SO_3 = 0.97 : 1.1 : 1 : 2.02$. Mazzucchelli u. Pantanelli (*Atti dei Linc.* [5] **18** I, 518, 608; *C.-B.* **1909** II, 420, 505).

Titan und Fluor.

I. Titanfluoride und Titanfluorwasserstoff. — So hinter I. auf S. 53, Z. 1 v. o. zu ergänzen.

B. $TiFl_4$. a) *Wasserfrei.* β) *Darstellung.* — Zu S. 53, Z. 2 v. u. — Man erwärmt die in einem Kupferballon befindliche wasserfreie HFl in einem Wasserbade von 25° und kondensiert die nötige Menge in einer in Kältemischung stehenden Platinretorte, durch deren Bleistopfen zwei kupferne Rohre gehen, von denen eins in ein $CaCl_2$-Rohr ausläuft, gießt in die HFl die halbe ber. Menge $TiCl_4$ aus einem Reagensrohr nach Kühlung in der Kältemischung tropfenweise ein (wobei jeder Tropfen unter heftiger Rk. Ströme von HCl entwickelt), läßt die Retorte nach Aufschleifen eines rechtwinklig gebogenen beiderseits offenen, mit $CaCl_2$ gefüllten Kupferrohres einige Stunden stehen, bis das Eis geschm. ist, dest. bis etwa 200° aus dem Ölbade, wobei HFl im Platinkühler verflüssigt wird, und treibt schließlich $TiFl_4$ mit freier Flamme über in ein Kupfergefäßchen, das direkt über den Retortenhals geschoben und durch Umwicklung mit einer Bleichlange gekühlt wird, während der Helm so heiß bleiben muß, daß er sich nicht verstopft. Ausbeute etwa 90% der ber. O. Ruff u. W. Plato (*Ber.* **37**, (1904) 676).

γ) *Eigenschaften.* — Zu S. 54, Z. 2 v. o. — Weißes lockeres Sublimat. Ruff u. Plato.

C. H_2TiFl_6. *Titanfluorwasserstoffsäure.* — Zu S. 54, hinter Z. 5 von Abschnitt C. — Die wss. Lsg. greift Glas nur wenig an und gibt mit neutralem H_2O_2, $K_4Fe(CN)_6$, $AgNO_3$ keine Rk. Kaliumsalze geben sofort einen weißen irisierenden Nd. Konz. H_2SO_4 zers. unter Entw. von H. [Vgl. a. das Bleisalz, ds. Handb. IV, 2.] F. Fischer u. Thiele (*Z. anorg. Chem.* **67**, 302; *C.-B.* **1910** II, 943). — Entsteht rein, wenn man auf $(N_2H_5)_2TiFl_6$ [s. weiter unten]

Cl unter völligem Ausschluß von W. bei verhältnismäßig niedriger Temp. wirken läßt. E. Ebler u. E. Schott (*J. prakt. Chem.* [2] **81**, (1910) 556).

Zu S. 54, Schluß von Abschnitt C. — Die Titanofluoride M_2TiFl_6 haben komplexe Natur [Gründe dafür im Original]. A. Mazzucchelli (*Atti dei Linc.* [5] **16**, (1907) II, 349).

III. Titan, Fluor und Stickstoff. B. *Ammoniumtitanfluoride.* b) *Vom vierwertigen Titan.* β) $3NH_4Fl,TiFl_4$. — Zu S. 56, Ende von Abschnitt B, b, β). — Gef. 21.71% Ti (ber. 21.12). Baker (*Ann.* **202**, (1880) 234).

Auf S. 56 ist vor dem jetzigen C., das D. wird, einzufügen:

C. *Hydrazintitanifluorid.* $(N_2H_5)_2TiFl_6,2H_2O$. — Man löst 1 Mol. TiO_2 in 6 Mol. rauchender HFl unter Kühlung, filtriert nach Verd. mit dem gleichen Vol. W., setzt zum Filtrat unter Kühlung eine etwa 50%ig. wss. Lsg. von Hydrazinhydrat bis zur alkal. Rk. gegen Lackmus, nimmt durch einen Tropfen wss. H_2TiFl_6 die alkal. Rk. wieder fort, läßt die klare Fl. in eine Platinschale in der Leere über H_2SO_4 einige Tage freiwillig verdunsten, wäscht mit W. und trocknet über H_2SO_4 in der Leere. — Wasserhelle Kristalle. — Ist im Gegensatz zu $(N_2H_5)HSiFl_6$ ein Analogon von $(N_2H_5)_2SO_4$ [ds. Handb. I, 1, 645]. — Gef. 25.1 u. 24.9% N_2H_4, 61.2 u. 61.6 H_2TiFl_6 (ber. 24.25, 62.15). Ebler u. Schott.

D. *Titanoxyfluoride mit NH_4Fl.* b) *Vom sechswertigen Titan.* —. Hier hinter füge auf S. 56 ein: *Ammoniumpertitanoxyfluoride.* Bzw. *Ammoniumfluoroxypertitanate.* — Über die Gründe für ihre Komplexität vgl. A. Mazzucchelli (*Atti dei Linc.* [5] **16**, (1907) II, 349) und weiter unten.

β) $2NH_4Fl,TiO_2Fl_2$. — Auf S. 56, Z. 6. v. u. ist *Ammoniumfluoroxypertitanat* zu streichen.

γ) $3NH_4Fl,TiO_2Fl_2$. — Zu S. 57, Z. 12 v. u. — Die elektromotorische Wrkg. ist die reduzierender Agentien: Der aktive O hat ein außerordentlich niedriges Potential. Fügt man [nach (4) auf S. 57] zu der Lsg. von 1 g-Mol. $(NH_4)_2TiFl_6$ in 20 l allmählich H_2O_2, so beträgt das Potential (gegen $H^·$; Schwankungen von 0.01 bis 0.02 Volt; gemessen mit der Normalelektrode in $n/_{10}$. KCl):

bei $\frac{TiO_2Fl_2}{TiFl_4}$	18/32	50/50	88/12
an einer großen Elektrode aus Pt	−0.585	−0.562	−0.570
an einer kleinen Elektrode aus Pt	−0.582	−0.560	−0.572
an einer Elektrode aus Au	−0.517	−0.544	−0.591

In Abhängigkeit von der Gleichgewichtsdauer:

	große Pt-Elektrode	kleine Pt-Elektrode	Au-Elektrode
nach 1 Stdn.	−0.645	−0.635	−0.641
nach 2 Stdn.	−0.641	−0.619	−0.669
nach 4 Stdn.	−0.617	−0.614	−0.657

A. Mazzucchelli u. C. Barbero. [Vgl. a. TiO_3 (S. 1220).]

Titan und Chlor.

I. Titanchloride. — So lies im letzten Absatz auf S. 57, und statt „A. $TiCl_2$. *Titanchlorür*“:

A. $TiCl_2$. *Titandichlorid.* a) *Wasserfrei.* — Zu S. 57, Z. 3 v. o. im letzten Absatz. — Die Angabe Wöhlers konnte (im Gegensatz zu Glatzel [vgl. unter $TiCl_3$ in Lsg., S. 59, Z. 10 v. u.]) bestätigt werden. Stähler u. Wirthwein (*Ber.* **38**, (1905) 2619).

Zu S. 58, Z. 10 v. o. — Nach dem Verf. von Friedel u. Guérin schwarz. An der Luft nicht entzündlich. L. in rauchender HCl. Die grünliche Lsg. wird (durch B. von $TiCl_4$) sofort violett. Die Eigenschaften scheinen von der Temp. bei der B. abzuhängen. Stähler u. Goerges (*Ber.* **42**, 3200; *C.-B.* **1909** II, 1534).

Zu S. 58, Z. 3 v. u. im ersten Absatz. — Rkk. der Lsg. siehe S. 20 u. 1211 unter IX., sowie Nachträge zu S. 23.

Auf S. 58 ist hinter den zweiten Absatz einzufügen:

b) *Wasserhaltig*(?). — Durch Eindampfen der Lsg. von Ti in HCl in der Leere erhält man Kristalle, wahrscheinlich $TiCl_2,xH_2O$. [Vgl. a. bei $TiCl_3$ in Lösung, unten.] Stähler u. Görges.

B. $TiCl_3$. — Hier hinter ist auf S. 58 einzufügen: *Titanochlorid.*

a) *Wasserfrei.* — Zu S. 58, Darst. (1) in diesem Abschnitt. — Das Verf. von Ebelmen und die Vorschrift von H. u. W. Biltz (*Übungsbeispiele*) geben bei langer Zeitdauer nur schlechte Ausbeute. — Wahrscheinlich kann die Reduktion des $TiCl_4$ im H-Strom bei genügend hohen Tempp. bis zu metallischem Ti gehen, da beim Behandeln eines bei heller Rotglut dargestellten schwarzen Pulvers ein Anteil ohne Nebenrkk. in Lsg. ging, ein anderer beträchtlicher unter Gasentw. (offenbar H) gelöst wurde. — Auf Grund von Beobachtungen über den Verlauf der Reduktion von $TiCl_4$ durch H [vgl. Abbildungen und Tabellen im Original] wurde ein Apparat zur Darst. größerer Mengen von reinem $TiCl_3$ konstruiert. Das Gleichgewicht wird in einem von ausgedehnten kalten Flächen umgebenen Raum erzeugt (außen gekühltes Quarzrohr mit innerer Pt-Heizspirale). Stähler u. Goerges.

Zu S. 58, Darst. (2) in Abschnitt B, a). — Neben niederen Titanoxyden beim Überleiten von $TiCl_4$-Dampf über Mg unter Rotglut. [Näheres bei $TiCl_4$ (S. 1227).] K. Seubert u. A. Schmidt (*Ann.* **267**, (1892) 234).

Auf S. 58 ist in den vierten Absatz an den entsprechenden Stellen einzufügen. — Feines rotviolettes Pulver. Zerfällt schon bei gewöhnlicher Temp. nach: $2TiCl_3 \rightleftarrows TiCl_2 + TiCl_4$. Zers. sich an feuchter Luft sehr schnell. Daher in trockener CO_2 aufzubewahren. Bildet mit fl. NH_3 im zugeschmolzenen Rohr eine gelbliche Emulsion. Ein Teil schien mit grünlicher Farbe in Lsg. zu gehen. Nach dem Öffnen des Rohres und Abdunsten des NH_3 gelbgraues Prod., das im offenen mit einem Natronkalkrohr versehenen Röhrchen noch nach vier Tagen nach NH_3 riecht. Stähler u. Goerges.

b) *Wasserhaltig.* — Auf S. 59 ist hinter Abschnitt b, β) einzufügen:

γ) *Mit nicht angegebenem Wassergehalt.* — Wird die elektrolytisch erhaltene Lsg. c) bei niedriger Temp. und unter vermindertem Druck konz. bis etwa D. $^{65\text{ bis }70}$ 1.5, so scheidet sie beim Abkühlen reichlich Kristalle ab. Bei noch stärkerem Konzentrieren wird ein fester Kuchen erhalten. H. Spence u. P. Spence & Sons (*Engl. P.* 16238 (1902); *Abridgements of Specif., Class* 1., *Period* 1901/4, 80).

c) *$TiCl_3$ in Lösung.* α) *Darstellung.* — Zu Darst. (3) im vorletzten Absatz auf S. 59. — Nach dem Verf. von Glatzel entsteht ein wasserhaltiges $TiCl_2$. Vgl. dieses, oben.] Stähler u. Wirthwein (*Ber.* **38**, (1905) 2619).

Zu S. 59, Darst. (4) von Abschnitt c, α). — Eine etwa 20 bis 25 %ige $TiCl_4$-Lsg. (im Anodenraum verd. HCl) wird zwischen geeigneten Elektroden, z. B. Pb als Kathode und C oder Pt-Ir als Anode mit 200 Amp./qm und 3 bis 4 Volt elektrolysiert. H. Spence & P. Spence & Sons. [S. a. S. 59, Z. 3 v. u.]

C. $TiCl_4$. *Titanichlorid, Titantetrachlorid.* a) *Wasserfrei.* α) *Darstellung.* — Zu S. 60, Darst. (4) im Abschnitt C. — Die Darst. nach Dumas ist nicht sehr empfehlenswert. Günstiger ist (7) [s. unten]. Die Rückstände von TiO_2, die bei

(7) hinterbleiben, wäscht man mit HCl und behandelt sie nach starkem Trocknen nach Dumas. E. Vigouroux u. Arrivant (*Compt. rend.* **144**, (1907) 485; *Bull. soc. chim.* [4] **1**, (1907) 19). Man reduziert Rutil aluminothermisch und läßt auf das Rk.-Prod. Cl wirken. Man erhitzt Rutil auf 1000° im Muffelofen, taucht rotglühend in k. W., pulvert feucht im Stahlmörser, siebt durch ein feines Sieb, erhitzt im Muffelofen auf etwa 500°, mischt in einem hessischen Tiegel, solange die M. noch h. ist, mit etwas weniger als dem halben Gew. an feinem Al-Pulver, bringt eine Schicht einer Mischung von trocknem TiO_2 und Al-Pulver darüber, entzündet durch brennendes Mg und bedeckt mit einer Schicht Mg, um den Tiegelinhalt vor der Luft zu schützen. Nach einiger Abkühlung bringt man das Reaktions-Prod. (das Fe, Ti, Si, Al enthält), in ein Verbrennungsrohr und erhitzt im ständigen (mit konz. H_2SO_4 gewaschenen) Cl-Strom. Das gleichzeitig gebildete $FeCl_3$ scheidet sich bereits an den kälteren Teilen des Rohrs ab, das $TiCl_4$ destilliert in die Vorlage über. [Einzelheiten der Kondensation siehe im Original]. H. R. Ellis (*Chem. N.* **95**, (1907) 122).

Zum Schluß von Abschnitt C, a, α) auf S. 61. — 6. Durch Chlorieren von annähernd reinem TiC und fraktionierte Dest. (136.5°). Hunter (*J. Am. Chem. Soc.* **32**, 330; *C.-B.* **1910** I, 1332). — 7. Man erhitzt zerstückeltes technisches Titaneisen in Cl auf mindestens Dunkelrotglut, wo die Einw. beginnt, in einem Monnet-Ofen im Porzellanrohr. $FeCl_3$ scheidet sich nahe am Herde ab; $TiCl_4$, das flüchtiger ist, verflüssigt sich weiter entfernt in einem der Luft ausgesetzten Glasbehälter und dann in einer Kühlschlange. Die Ergebnisse sind gut. Doch verstopft $FeCl_3$ leicht die Leitungen für die Dämpfe und hält etwas $TiCl_4$ zurück. Besser entfernt man daher aus Titaneisen zunächst den größeren Teil des Fe, indem man es fein pulvert und mit verd. HCl behandelt, wäscht und trocknet. So konnten in einem Tage 1500 bis 1800 g $TiCl_4$ dargestellt werden. Vigouroux u. Arrivant. Einw. von PCl_5 auf TiO_2 gibt beim Erwärmen $TiCl_4$,PCl_3 [s. S. 72], Einw. von SCl_2-Dampf im Cl-Strom $2TiCl_4$,SCl_4 [s. S. 1228], etwas unterhalb Rotglut neben einer kleinen Menge Titantetrachlorid. F. Bourion (*Compt. rend.* **145**, (1907) 63).

β) *Reindarstellung.* — Zu S. 61, Z. 6 v. u. — Die nach (4) und (7) unter α) dargestellten Prodd. sind stets durch $FeCl_3$ rot gefärbt. Der größte Teil davon läßt sich durch Filtration entfernen; die letzten Spuren von $FeCl_3$ und von freiem Cl beseitigt man durch einfache fraktionierte Destillationen. Vigouroux u. Arrivant. Nach (4) unter α) dargestelltes $TiCl_4$ reinigt man durch Dest. Das erste Destillat besteht hauptsächlich aus Cl und $SiCl_4$ und macht etwa 1/5 des Gesamtprodukts aus. Man destilliert noch dreimal, das letzte Mal über sehr wenig Hg, das die letzten Spuren von Cl zurückhält. Ellis.

γ) *Physikalische Eigenschaften.* — Zu S. 62, Z. 2 v. o. — Sdp. 136.5° (unkorr.), Hunter, sehr nahe bei 136°. Vigouroux u. Arrivant. Ellis.

δ) *Chemisches Verhalten.* — Zu S. 62, Z. 7 in diesem Abschnitt. — Mg reagiert noch unterhalb Rotglut, wobei die Mg-Stückchen plötzlich erglühen und zu Kugeln schmelzen unter B. von $TiCl_3$ und niederen Oxyden des Ti. Die Rk. wurde in CO_2-Atmosphäre ausgeführt. Abscheidung von Ti konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Seubert u. Schmidt (*Ann.* **267**, (1892) 235). — Hg reduziert in minimalem Maße zu $TiCl_3$. Stähler u. Goerges. — Die Reduktion mit H [vgl. S. 58 u. 1226] kann weiter als bis zu $TiCl_3$ gehen. Stähler u. Goerges. Begünstigt meist die elektrolytische Reduktion organischer Körper, wenn deren Reduktionspotentiale nicht zu hoch liegen. [Verss. mit Zimmtsäure, Benzaldehyd, Aceton, Chloressigsäuren und Farbstoffen (Indigo, Kristallviolett, Helianthin, p-Amidoazobenzol, Nitrosodimethylanilin).] Ph. Kohl (*Über die elektrolyt. Reduktion von Titansalzen, Dissert., München* [Technische Hochschule] (*Plieningen*) **1910**, 65).

IV. Titan, Chlor und Stickstoff. — Auf S. 65 ist in diesen Abschnitt vor A. einzufügen:

A⁰. $TiNCl$. *Titannitridchlorid.* — Darst. siehe bei $Ti(NH_2)_4$ [S. 1222]. Ist noch mit etwa 1.3% Titannitrid, 12% bis 14% Titanoxynitrid und TiO_2 verunreinigt. — Schmutzig dunkelgrünes Pulver. Zerfällt über 300° in TiN, $TiCl_4$ und N. Erst beim Erhitzen auf höhere Tempp. im NH_3-Strom entsteht reines TiN. Ist gegen Feuchtigkeit so empfindlich, daß es mit wenig W. unter Aufflammen und Erglühen reagiert; dabei hinterbleibt TiO_2, und $(NH_4)Cl$ geht in Lsg., während sich wohl N und H_2O bilden; bei Verwendung von mehr k. W. ist die Rk.-Geschwindigkeit kleiner, und es tritt nur teilweise Zers. ein. Zu völliger Lsg. ist Zusatz von verd. HCl oder noch besser eines Gemisches von verd. H_2SO_4 und HFl mit Erwärmen nötig. Ll. in konz. HNO_3 und H_2SO_4. Ruff u. Eisner (*Ber.* **41**, 2258; *C.-B.* **1908** II, 490).

A. *Titantetrachlorid-Ammoniake.* a) $TiCl_4,4NH_3$. — Zu S. 65, Z. 9 in diesem Abschnitt. — 3. Man erhitzt TiO_2 in CCl_4 auf 450°, dest. $TiCl_4$ bei 136° aus dem Gemisch mit CCl_4 ab und leitet trocknes NH_3 ein. — Kanariengelb. N. Whitehouse (*J. Soc. Chem. Ind.* **26**, 738; *C.-B.* **1907** II, 1560).

B. *Ammoniumtitanichloride.* — Auf S. 66, Abschnitt B. ist vor a) einzufügen. — a⁰) *Von nicht angegebener und schwankender Zusammensetzung.* — Beim Erhitzen von $TiCl_4$ mit NH_4Cl im geschlossenen Rohr entsteht ein Doppelsalz. Nach 20-stündigem Erhitzen auf 260° bis 270° beginnt die B. einer grünlichgelben M., die sehr langsam fortschreitet. Nach 60-stündiger Einw. bei 260° bis 270° und weiterer 20-stündiger bei 360° war noch unveränderte Fl. vorhanden, die erst bei weiterem 18-stündigen Erhitzen auf 400° bis 410° völlig verschwand. Gas-Entw. war kaum zu bemerken. P. Fireman (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 744). — Erhitzt man $TiCl_4,6NH_3$ in trockenem NH_3 [vgl. Ti_3N_4 (S. 1222)] bis zum Erweichen von Jenaer Glas, so verdampft der größere Teil des $TiCl_4,6NH_3$ und setzt im leeren [kühleren] Rohrteil ein grob kristallinisches, grünes bis gelbes Sublimat ab, das in der Hauptsache aus $TiCl_4$ mit 1 bis 2 Mol. NH_4Cl besteht. Es enthielt daneben gelegentlich auch noch 1 bis 2 Mol. NH_3, die aber wohl erst in sekundärer Rk. wieder aufgenommen waren. Ruff u. Eisner (*Ber.* **41**, 2252; *C.-B.* **1908** II, 490).

V. Titan, Chlor und Schwefel. A. *Titanschwefelchlorid.* — Auf S. 67 lies statt dieser Vorzeichnung:

A. *Titanichlorid-Schwefeltetrachlorid.* a) $2TiCl_4,SCl_4$. — Zu S. 67, hinter Darst. (3) in diesem Abschnitt. — Durch Einw. eines Gemisches von Cl und nicht überschüssigem SCl_2 auf TiO_2 bei Rotglut. Die Einw. beginnt schon vorher. Das gelbe Prod. wird durch sehr gelindes Erhitzen in trocknem Chlor von überschüssigem SCl_2 befreit. F. Bourion (*Ann. Chim. Phys.* [8] **20**, (1910) 563). — Scheint beim Erhitzen von TiO_2 mit Thionylchlorid zu entstehen. G. Darzeus u. F. Bourion (*Compt. rend.* **153**, (1911) 271). [Vgl. a. Einw. von Thionylchlorid auf TiO_2 (S. 1218).]

Zur vorletzten Zeile in diesem Abschnitt auf S. 67. — Gelb, voluminös (wenn sublimiert), leicht flüchtig. Raucht stark an der Luft. L. in W. unter Abscheidung von S und starker Erwärmung. Bourion.

Zur Analysentabelle in diesem Abschnitt auf S. 67:

		Bourion
Ti	17.36	18.79
S	5.77	5.10
Cl	76.86	75.13
Ti_2SCl_{12}	99.99	99.02

Auf S. 68 ist vor Abschnitt VI. einzufügen:

C. *Titanchloride mit Stickstoffsulfid.* a) $2TiCl_3,N_4S_4$. — Man gibt eine Lsg. von N_4S_4 in h. Chloroform in einzelnen Anteilen zu einer Lsg. von $TiCl_4$ in wasserfreiem Chloroform. — Orangefarbig, glänzend, kristallinisch.

Zers. sich an der Luft sehr schnell. — Gef. 11.4% N (ber. 11.3). O. Ch. Mitty Davis (*Proc. Chem. Soc.* **22**, (1906) 261; *J. Chem. Soc.* **89**, (1906) 1576).

b) $TiCl_4,N_4S_4$. — Man setzt zur sd. Lsg. von 4 g N_4S_4 in CCl_4 5 g $TiCl_4$ nach Verd. mit CCl_4, filtriert von dem braunen Nd., der sich schnell zu Boden setzt, die Fl., die durch weiteren Zusatz von $TiCl_4$ nicht mehr getrübt wird, unter Ausschluß von feuchter Luft, wäscht mit CCl_4 und trocknet im Vakuumexsikkator. Ausbeute nahezu quantitativ. — Braunrot. In verschlossenen Gefäßen unzers. haltbar. Im Gegensatz zu N_4S_4 nicht explosiv. Färbt sich beim Erwärmen über 100° dunkler und zers. sich später, ohne zuvor zu schmelzen. Brennt beim Anzünden mit blauer Flamme und hinterläßt einen weißen Rückstand. Hygroskopisch. Wird an feuchter Luft bald gelb (B. von N_4S_4) und zers. sich allmählich vollständig. Ist also ein Additionsprod. von N_4S_4 mit $TiCl_4$. Reagiert äußerst heftig mit H_2O, KOH, HNO_3, häufig unter Feuererscheinung und Entw. von braunem Rauch. Wird durch HCl und auch durch A. augenblicklich, aber in ruhiger Rk. und ohne merkliche Erwärmung unter Gelbfärbung zers. Wölbling (*Z. anorg. Chem.* **57**, (1908) 282).

		Wölbling	
Ti	12.9	13.1	13.2
Cl	37.9	37.6	38.0
N	14.9	13.9	14.6
S	34.2	33.0	33.8
$TiCl_4,N_4S_4$	99.9	97.6	99.6

Titan und Brom.

I. *Titan und Brom.* — Hierfür lies auf S. 68:

I. *Titanbromide.*

B. $TiBr_4$. — Zu S. 68, Z. 3 v. u. — Durch Überleiten von Br-Dampf (aus Br bei 60°) im CO_2-Strom über erhitztes Ti oder Titankarbid im Jenaer Rohr und zweimalige Dest. Ruff u. Eisner (*Ber.* **41**, 2260; *C.-B.* **1908** II, 490). Zu S. 69, Z. 3 v. o. – Schmp. 39°, Sdp. 230°. Ruff u. Eisner.

III. *Ammoniumtitanbromid.* — Statt dessen lies auf S. 69:

III. *Titan, Brom und Stickstoff.* A. TiNBr. *Titannitridbromid.* — Aus $TiBr_4,3NH_3$ [s. unter B.)] beim Erhitzen in der Leere nicht über 270°. Der Verlust an NH_3 beträgt dann etwa 25%. — Schwarzes, schwach blau schimmerndes kristallinisches Pulver. Zerfällt über 270° im geschlossenen Rohr in Titannitrid, $TiBr_4$ und N; bei 550° in der Leere gingen 81% der Verb. in Titannitrid über. Reagiert mit W. überaus heftig, bei sehr wenig W. unter alleiniger B. von TiO_2 und NH_4Br, bei mehr W. unter teilweisem Lösen zu einer blauen, beim Erwärmen unter Ausscheidung von Titansäure sich zersetzenden Fl. Ähnlich verhalten sich verd. HNO_3, HCl und H_2SO_4. Ll. in w. verd. HCl und H_2SO_4. Mit wss. NH_3 schwache Blaufärbung, die schnell wieder verschwindet, ohne erhebliche Lsg. — Gef. 33.20% Ti. 56.95 Br, (ber. 33.80, 56.34). Ruff u. Eisner (*Ber.* **41**, 2262; *C.-B.* **1908** II, 490).

B. *Titanibromid-Ammoniake.* — Bekleidet man die Wände eines Filtrierschießrohres mit $TiBr_4$, kühlt unter Ausschluß jeder Feuchtigkeit in CO_2-A.-Mischung, leitet, wobei das Rohr über dem $TiBr_4$ enden muß, damit nicht durch zu heftige Rk. sich ein Stopfen der festen NH_3-Verb. bildet und das Weiterarbeiten unmöglich macht, trocknes NH_3 ein, bis der untere Rohrteil in $^1/_3$ seiner Höhe

mit fl. NH_3 gefüllt ist, beschickt die kugelartige Erweiterung der Rohrmitte mit trocknen Asbestfasern, schm. zu und läßt mehrere Tage stehen, so erhält man ein gelbes kristallinisches Prod. mit dem At.-Verh. Ti : 4Br : 8.8 NH_3. Wird dieses durch zehnmaliges Heraufdestillieren des NH_3 und weiteres zwanzig- bis dreißigmaliges unter jedesmaligem Durchschütteln extrahiert, bis es gleichmäßige Orangefarbe angenommen hat, dann das Rohr abgekühlt, geöffnet und bei Zimmertemp. bis zu konstantem Druck (etwa 13 mm) evakuiert oder bei Atmosphärendruck mit Hg-Ventil auf 100° erhitzt, so erhält man eine gelbe, etwa 3 Mol. NH_3 enthaltende Verb. Diese färbt sich in der Leere bei etwa 130° rot und enthält dann noch etwa 2 Mol. NH_3. Sie wird bis 190° (etwa 4 mm Druck) allmählich braun unter Verlust von etwa 1 Mol. NH_3 und über 200° schwarz. [Verhalten bei höherer Temp. s. unter A.).] Geht man mit dem Erhitzen nicht über 270° hinaus, (Gesamtverlust an NH_3 etwa 25%), so hinterbleibt reines Titannitridbromid. Ruff u. Eisner (a. a. O., 2260).

C. *Ammoniumtitanibromid.* — So lies statt „III. Ammoniumtitanbromid“ auf S. 69 und füge die dortigen Angaben an.

Titan und Jod.

Auf S. 69 lies zunächst „A. TiJ_2“ und füge die hier folgenden Angaben ein, dann „B. $TiJ_3,6H_2O$“, mit den Angaben auf S. 69 und 70, schließlich „C. TiJ_4“, mit der Beschreibung auf S. 70.

A. TiJ_2. — Durch Einw. von H und Hg-Dampf auf TiJ_4 bei Dunkelrotglut. In ein mit Absorptionsgefäßen verbundenes, etwa 3 cm weites Porzellanrohr bringt man hintereinander zwei Schiffchen, beschickt das erste mit Hg, das zweite den Absorptionsgefäßen zunächst liegende mit TiJ_4 und erhitzt beide Schiffchen, das letztere zuerst, im H-Strom langsam auf Dunkelrotglut. — Schwarze glänzende, unschmelzbare, nicht flüchtige, sehr hygroskopische Blättchen. $D.^{20}$ 4.30. H ist bei Dunkelrotglut indifferent, reduziert bei heller Rotglut vollständig zu amorphem Ti. Trockenes NH_3-Gas bildet ein Additionsprod. O verwandelt vor Dunkelrotglut in Jod und TiO_2, Cl bei gelindem Erhitzen in $TiCl_4$. Gasförmiger HCl bildet in der Hitze eine gelbe sublimierbare Verb. P und S reagieren bei ihren Schmpp. W. und wss. Alkalihydroxyde zers. NH_3 fällt schwarzes Hydrat. Konz. HFl löst bei gelindem Erwärmen völlig. Konz. sd. HCl gibt eine blaue Fl. HNO_3 und H_2SO_4 greifen in der Kälte heftig unter Abspaltung von Jod an. Unl. in wasserfreien organischen Mitteln. Defacqz u. Copaux (*Compt. rend.* **147**, 65; *C.-B.* **1908** II, 673).

		Defacqz u. Copaux			
Ti	15.89	15.74	15.45	15.65	16.07
J	84.10	82.97	83.00	83.10	82.72
TiJ_2	99.99	98.71	98.45	98.75	98.79

Titan und Phosphor.

I. Titanphosphide. — Hier hinter lies auf S. 70 zunächst:

a) *Von unbestimmter Zusammensetzung.* — Zu S. 70, Z. 5 v. u. — Das Prod. von Chenevix ist jedenfalls kein Titanphosphid, sondern enthält offenbar O. Nach dem Verf. von Chenevix dürfte wohl keine einheitliche Verb. erhältlich sein. Gewecke (*Ann.* **361**, 79; *C.-B.* **1908** II, 29).

Auf S. 71 ist hinter den ersten Absatz einzuschieben:

b) TiP. — Hierzu die Angaben von Rose und Wöhler auf S. 70 unten und S. 71 oben, sowie die folgenden. — Man leitet in einem geeigneten Apparat [vgl. Original] PH_3 mit $TiCl_4$ wiederholt durch ein rotglühendes Porzellanrohr. Beim Zusammentreffen von PH_3 mit k. $TiCl_4$ bilden sich große gelbe Kristalle [vgl. S. 72], die beim Erhitzen PH_3 und HCl abgeben und in TiP übergehen, das sich in dem glühenden Rohr absetzt. — Metallisch aussehende, dunkle, harte, spröde M. $D._4^{25}$ 3.95. Leitet den elektrischen Strom. Verbrennt beim Erhitzen an der Luft unter Rauchen, beim Schmelzen mit Salpeter mit intensivem Glanz. Unl. in verd. und konz. Säuren und Alkalien. Wird von sd. Königswasser und von rauchender HNO_3 im Rohr bei 250° bis 300° nur wenig angegriffen. Einw. von Cl siehe bei $TiCl_4$,PCl_5. Gewecke.

		Gewecke			
Ti	60.81	62.23	61.73	61.91	61.65
P	39.19	37.21	37.30	37.59	37.47
TiP	100.00	99.44	99.03	99.50	99.12

II. Titan, Phosphor und Sauerstoff. C. H_3TiPO_7. — Zum letzten Absatz auf S. 71. — Konnte nicht erhalten werden. Mazzucchelli u. Pontanelli (*Atti dei Linc.* [5] **18** I, 518, 608; *C.-B.* **1909** II, 420, 505).

III. Titan, Phosphor und Chlor. C. *Titanphosphorchloride.* b) $TiCl_4$,PCl_5. — Zu S. 73, Z. 3 v. o. — 4. TiP verbrennt beim Erwärmen in Cl unter Feuererscheinung zu $TiCl_4$ und PCl_5, die sich als gelbe Doppelverb. an den kälteren Stellen des Glases absetzen. Gewecke.

Titan und Kohlenstoff.

I. Titancarbid. TiC. — Zu S. 74, Ende von Darst. (2) im Abschnitt I. — Die Reduktion von TiO_2 mit C gibt Prodd. mit hohem Gehalt an C (bis 20%). Becket (*Am. P.* 910894; *Electrochem. Ind.* **7**, (1909) 123).

II. Titan, Kohlenstoff und Sauerstoff. B. *Titanoxalate.* — Zu S. 75, Z. 4 v. o. — Gründe, die für eine Komplexität dieser Verbb. sprechen, bei A. Mazzucchelli (*Atti dei Linc.* [5] **16**, (1907) II, 350).

Vor Abschnitt C. auf S. 76 ist einzuschieben:

c) $(TiO_2)_2O(C_2O_3)_2$. *Pertitanoxalat.* — Aus einer wss. Lsg. von frisch gefälltem $Ti(OH)_4$ in wenig Oxalsäure durch Zusatz von überschüssigem H_2O_2, A. und Ae. — Rotgelbes Öl. Nach mehrtägigem Stehen unter abs. A. fest. Sehr hygroskopisch. Wird leicht zers. Hydrolysiert schon mit reinem Wasser. Konstitution $O_2Ti(C_2O_4)_2TiO$. — Gef. 49.46% TiO_2, 4.90 akt. O, 45.29 C_2O_3, Summe 99.65 (ber. 50.05, 4.99, 44.96). Mazzucchelli u. Pantanelli (*Atti dei Linc.* [5] **18**, I, 518, 608; *C.-B.* **1909** II, 420, 505).

III. Titan, Kohlenstoff und Stickstoff. B. *Ammoniumsalze der Titankarbonsäuren.* b) *Derivate der Oxalsäure.* α) $(NH_4)Ti(C_2O_4)_2,2H_2O$. — Hier hinter lies auf S. 78. — *Ammoniumtitanooxalat.* *Bzw. Titanammoniumoxalat* von Stähler.

Am Schluß dieses Abschnitts ist auf S. 79 einzuschieben:

C. *Titanperoxyd mit organischen Basen.* — Der hohe Gehalt an aktivem O ist entweder auf Kristall-H_2O_2 zurückzuführen oder darauf, daß die organische Base als Peroxyd vorliegt. Oft scheint beides der Fall zu sein. Kurowski u. Nissenmann.

a) $TiO_4(CH_3.NH_2O)_3$. — Zu 1 bis 1.5 g TiO_3 werden 2 bis 3 ccm 30%ig. H_2O_2 und Methylamin tropfenweise bis zur vollständigen Auflösung von TiO_3 gegeben, und die Verb. durch 100 ccm A. und 100 ccm Ae. gefällt. Die Temp. wird auf -10^0 bis -15^0 gehalten. — Hellgelb bis gelbgrün. Sehr unbeständig, bei normaler Zimmertemp. schnell zersetzt. Dabei tritt Geruch nach Methylamin auf. Zers. sich oft unter Verpuffung und Selbstentzündung. Endprod. der Zers. ist TiO_4. Ll. in W. mit grüner Farbe. Die Lsg. entfärbt sich bei längerem Stehen unter Abscheidung der gelbroten Übertitansäure. L. in verd. H_2SO_4 unter B. von H_2O_2. — Gef. 30.08% TiO_2, 23.24 $CH_3.NH_2$, 19.21 akt. O (ber. 30.54, 23.67, 18.30). Kurowski u. Nissenmann (*Ber.* **44**, 224; *C.-B.* **1911** I, 541).

b) *Dimethylamin-Verb.* — Ist so zersetzlich, daß die Zus. nicht ermittelt werden konnte. Kurowski u. Nissenmann.

c) $TiO_4,H,O,C_2H_5.NH_3,1^1/_2H_2O$. — Darst. und Eigenschaften wie bei a). — Gef. 39.58% TiO_2, 22.87 $C_2H_5.NH_2$, 15.93 akt. O (ber. 39.61, 22.29, 15.83). Kurowski u. Nissenmann.

d) $2[TiO_4,H,O,(C_2H_5)_2NH_2],H_2O_2,14H_2O$. — Darst. analog a). — Gelb mit schwach rötlicher Schattierung; im übrigen wie a). — Gef. 22.90% TiO_2, 20.70 $(C_2H_5)_2NH$, 11.53 akt. O (ber. 23.13, 21.10, 11.55). Kurowski u. Nissenmann.

e) $2TiO_4,H,O,C_3H_7.NH_3,H_2O_2,2H_2O$. — Darst. und Eigenschaften analog a). — Gef. 34.77% TiO_2, 27.22 $C_3H_7.NH_2$, 18.39 akt. O (ber. 35.72, 26.34, 17.84). Kurowski u. Nissenmann.

f) *Dipropylamin-Verb.* — Gelbgrün. So zersetzlich, daß die Zus. nicht ermittelt werden konnte. Kurowski u. Nissenmann.

g) *Anilin-Verb.* — Scheint nicht zu bestehen, da TiO_3 unl. in Anilin ist. Kurowski u. Nissenmann.

VI. Titan, Kohlenstoff, Halogene und Stickstoff. — Auf S. 81 ist Abschnitt A. folgendermaßen zu lesen:

A. *Fluorverbindungen.* a) $TiFl_4,C_5H_5N$. *Titantetrafluorid-Pyridin.* — [Nun folgt der Text unter A. auf S. 81.]

b) $2C_6H_5.NH_2.HFl,TiFl_4,H_2O$. *Anilintitanifluorid.* *Bzw.* $(C_6H_5.NH_2)_2H_2TiFl_6,H_2O$. — Man fügt in HFl-Lsg. Anilin zu $TiFl_4$. — Rosafarbene Nadeln. Wird bei dreimonatigem Stehen an der Luft wasserfrei. Ll. in W. und in A. — Gef. 12.99% Ti, 30.88 Fl (ber. 13.05, 30.96). J. A. Schaeffer (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 1865).

c) *Ähnliche Doppel-Verbb.* werden mit Chinin, Strychnin, Chinidin, Brucin, Cinchonidin, Narkotin, Cinchonin, Narcein, Morphin, Codein, Papaverin und Apomorphin [näheres im Original] erhalten, nicht mit Piperin und Santonin. Schaefer.

B. *Chlorverbindungen.* — Statt „e) *Anilintitanchlorid*“ auf S. 82 lies:

e) *Titanichlorid mit Anilin.* α) $TiCl_4,4C_6H_5.NH_2$. — Man läßt den Dampf von $TiCl_4$ (beim Zerbrechen der die Verb. enthaltenden Flasche) in Anilin fließen. Er wird energisch absorbiert unter B. einer harten rötlichen M., die aus A. umkristallisiert wird. — Weiße schöne Kristalle. A. R. Leeds (*J. Am. Chem. Soc.* **3**, (1881) 145). [Analysen fehlen.]

β) $4C_6H_5.NH_2.HCl,TiCl_4$. *Bzw.* $(C_6H_5.NH_2)_4H_4TiCl_8$. — [Nun folgen die Angaben unter e) auf S. 82.]

Titan und Kalium.

I. Titan, Kalium und Sauerstoff. A. *Kaliumtitanate.* c) *Sauer.* γ) K_2O, $12TiO_2$. — Zu S. 84, Z. 2 v. u. — Hier füge ein: γ^1) *Wasserfrei.*

Auf S. 85 ist hinter Z. 2 v. o. einzufügen:

γ^2) *Mit 9 Mol. H_2O.* — Man schmilzt TiO_2 mit der 8- bis 9-fachen Menge K_2CO_3, laugt mit W. bis zum Verschwinden der alkal. Rk. aus und trocknet das zurück bleibende Prod. über H_2SO_4. — Zartes kristallinisches Pulver. Wird bei 105° nicht wasserfrei. — Gef. 7.51% K_2O, 79.49 TiO_2. H. Geisow (*Beiträge zur Kenntn. der selt. anorg. Säuren, Dissert., München* **1902**, 15).

II. Titan, Kalium und Schwefel. — Auf S. 86 ist am Schluß von Kapitel II. einzufügen:

C. *Kaliumpertitansulfat.* $K_2SO_4,TiO_2SO_4,7H_2O$. — Durch Zusatz von 3.34 g fein gepulvertem K_2SO_4 zu 10 ccm einer 1.836 g TiO_2 enthaltenden Lsg. von $Ti(OH)_4$ in H_2SO_4, Lösen mit 3 ccm Merck'schem Perhydrol und Fällen mit A. — Amorphes Pulver. Sehr hygroskopisch. L. in Wasser. Mazzucchelli u. Pantanelli (*Atti dei Linc.* [5] **18** I, 518, 608; *C.-B.* **1909** II, 420, 505).

	Berechnet	Mazzucchelli u. Pantanelli Gefunden		
K_2O	19.74		19.83	
TiO_2	16.81	17.28	16.47	16.92
O akt.	3.36	3.35	3.14	
SO_3	33.61	33.92	33.96	

III. Titan, Kalium und Fluor. — Hier hinter lies auf S. 86 statt „A. *Kaliumtitanifluorid.* $2KFl,TiFl_3$“:

A. *Kaliumtitanofluorid.* K_2TiFl_5. — [Nun folgen die Angaben unter III, A. auf S. 86].

B. *Kaliumtitanifluorid.* K_2TiFl_6. a) *Wasserfrei.* — Zu Z. 5 in diesem Abschnitt auf S. 86. — [Über die Darst. aus Rutil vgl. bei „Verarbeitung der Ti-haltigen Mineralien auf Ti-Verbb.“ (S. 1206)]. Die aus Rutil direkt durch Schmelzen mit $KHFl_2$ dargestellte Verb. ist nach dem Trocknen an der Luft und im Exsikkator schon wasserfrei, obgleich sie denselben prächtigen Glanz, wie die durch Lösen von TiO_2 in HFl dargestellte, hat. Der Gewichtsverlust von 10.000 g während 4 Stunden bei 105° betrug 0.0026 g, dann während 2 Stunden bei 130° 0.0093 g. Weiss u. Kaiser (*Z. anorg. Chem.* **65**, 345; *C.-B.* **1910** I, 1583).

Zu S. 86, Z. 7 im Abschnitt III, B, a). — L. bei 20° in 78 T. H_2O, bei 100° in 9.4 T., bei Zusatz einiger ccm HFl in erheblich weniger. Weiss u. Kaiser. — Weit mehr l. in K_2NbOFl_5-Lsg. als in Wasser. G. Krüss u. L. F. Nilson (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **1887**, Nr. 5; *Ber.* **20**, (1887) 1684). Die Löslichkeit wird durch H_2O_2 vermehrt, durch HFl herabgesetzt. L. in H_2O_2 zu einer tief gelben Fl. Beim Abkühlen erhält man farblose Kristalle. Zusatz von HFl zu der gefärbten Lsg. entfärbt vollständig, die daraus erhaltene Verb. gleicht a): sie gibt nach dem Trocknen weder H_2O noch O ab. Roy D. Hall u. E. F. Smith (*Proc. Am. Phil. Soc.* **44**, (1905) 207, 211).

Zu S. 86, Ende von Abschnitt III, B, a). — Gef. 19.88, 19.75, 19.73, Mittel 19.79% Ti (ber. 20.00; für K_2TiFl_6,H_2O 18.60). Weiss u. Kaiser.

b) *Mit 1 Mol. H_2O.* — Zu S. 86, Z. 3 im letzten Absatz. — Wird bei den Kristallisationen von a) HFl nicht zugesetzt und übersteigt die Temp. beim

Trocknen 100° nicht, so entsteht b). — Prachtvoll seidenglänzende blätterige Kristalle. Weiss u. Kaiser.

Zu S. 86, Z. 1 v. u. — D. 2.992. Topsöe (*Arch. phys. nat.*, Nov. **1872**).

Zu S. 87, Z. 9 v. o. — Viel weniger l. in W. bei Ggw. von KBr oder KJ; die sich aus der Lsg. ausscheidenden Kristalle schließen viel KBr oder KJ ein. Roy D. Hall (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 1246).

V. Titan, Kalium und Kohlenstoff. B. *Kaliumtitanoxalate.* a) *Kaliumtitanioxalat.* — Statt dessen lies im letzten Absatz auf S. 87 *Kaliumtitanooxalat.*

b) *Kaliumtitanioxalat.* $K_2O,TiO_2,2C_2O_3,2H_2O$. — Zu S. 88, Z. 6 v. o. — Kristallographisches bei Dufet (*Bull. soc. franç. minér.* **18**, (1895) 414; *Z. Kryst.* **27**, (1897) 613; *C.-B.* **1897** I, 1199).

Auf S. 88 ist am Schluß des Abschnittes B. einzufügen:

c) *Kaliumpertitanoxalat.* $2K_2C_2O_4,TiO_3,C_2O_3,2H_2O$. — Durch Einw. in alkoh. Lsgg. von Kaliumacetat auf saures Titanioxalat (bereitet durch Digerieren von Merck'schem Titanihydroxyd mit Oxalsäure im Verhältnis: $Ti(OH)_4 : 2H_2C_2O_4$ bei 100°) nach Zusatz von H_2O_2. — Gelbes Pulver. Ohne Entzündung langsam zersetzlich. Hygroskopisch und, besonders bei Ggw. von etwas A., zerfließlich. Mazzucchelli (*Atti dei Linc.* [5] **16** II, 265; *Gazz. chim. ital.* **37** II, 545; *C.-B.* **1907** II, 1394).

	Berechnet	Mazzucchelli Gefunden		
K	24.90			24.11
TiO_2	25.49			25.77
O akt.	5.08	4.39	4.99	
C_2O_4	41.98	41.31	41.40 42.10	

C. *Kaliumtitantartrate.* — Auf S. 88 ist am Schluß des Abschnitts C. einzufügen:

c) *Kaliumpertitantartrat.* $2KH_5C_4O_6,TiO_3H_4C_4O_6,9H_2O$. — [Nach der ersten Mitteilung mit 10 Mol. H_2O]. — Darst. ähnlich dem Verf. von Rosenheim u. Schütte [S. 88]. Man kocht 1 Mol. Titansäure mit 2 Mol. $KH_5C_4O_6$, behandelt die beim Einengen gewonnene gelatinöse M. mit mehr H_2O_2 als dem Verhältnis $TiO_2 : H_2O_2$ entspricht und fällt mit A. — Leichtes, wenig hygroskopisches Pulver. Langsam l. in W. unter teilweiser Zers. Mazzucchelli u. Pantanelli (*Atti dei Linc.* [5] **18** I, 518, 608; *C.-B.* **1909** II, 420, 505; *Gazz. chim. ital.* **40** I, 666; *C.-B.* **1910** II, 965).

		Mazzucchelli u. Pantanelli		
K_2O	12.28		14.26	
TiO_2	10.48	11.87	10.87	11.29
O akt.	2.09	1.85	1.90	
$H_4C_4O_5$	51.72		50.05	
H_2O	23.51		23.07	
$K_2O,TiO_2,O_2,3H_4C_4O_5,10H_2O$	100.08			

Titan und Rubidium.

C. *Rubidiumtitanifluorid.* Rb_2TiFl_6. — Dieser Abschnitt auf S. 89 ist durch folgendes zu ergänzen. — Man fügt RbFl zu der Lsg. von Titansäure in HFl und krist. mehrmals aus W. um. Sonst wird W. festgehalten. — Mkr. Nadeln. M. E. Pennington (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, (1896) 58). — Aus Ti-Lsgg., die 0.2% TiO_2 enthalten, kristallisieren auf Zusatz von RbCl nach 2 Minuten u. Mk. rechteckige, achteckige oder sechseckige dünne blasse Blättchen. [Mit 1 Mol. H_2O?] Wird zum mikrochemischen Nachweis von Ti verwandt. H. Behrens

(*Anleit. zur mikrochem. Anal., 2. Aufl., Hamburg und Leipzig* **1899**, 90). — Gef. 62.2% RbFl, 23.8 TiO_2 (ber. 62.6, 24.0). PENNINGTON.

Titan und Cäsium.

B. *Cäsiumtitanifluoride.* a) Cs_2TiFl_6. — So lies auf S. 90. Dann füge hinter diesem Abschnitt ein:

b) Cs_4TiFl_8. — Man fügt CsFl zu einer ziemlich konz. Lsg. von TiO_2 in HFl. Trocknen an der Luft. — Sehr kleine glänzende Kristalle. Bei 125° kein Gewichtsverlust. Leichter l. in W. als $Cs_{15}TaFl_{20}$. W. zers. nicht. — Gef. 82.84% CsFl, 10.76 TiO_2 (ber. 83.04, 10.84). PENNINGTON (a. a. O., 60).

Titan und Lithium.

Auf S. 90 lies in diesem Kapitel:

A. *Lithiumpertitansulfat.* $Li_2TiO_2(SO_4)_2,7H_2O$. — Darst. wie beim K-Salz [S. 1233]. — Weniger hygroskopisch als die K-Verb. Erstarrt unter abs. Alkohol. MAZZUCCHELLI u. PANTANELLI.

	Berechnet	MAZZUCCHELLI u. PANTANELLI Gefunden	
Li_2O	7.25	7.13	
TiO_2	19.35	18.40	19.57
O akt.	3.87	3.75	
SO_3	38.68	38.47	

B. *Lithiumtitanifluorid.* $Li_2TiFl_6.2H_2O$. — Nun folgt dieser Abschnitt von S. 90.

Titan und Natrium.

I. Titan, Natrium und Sauerstoff. B. *Natriumtitanate.* b) *Normal.* Na_2TiO_3. α) *Wasserfrei.* — Zu S. 91, Z. 6 von Abschnitt b, α). — Ein Gemenge von 5.94 g Na_2CO_3, 4.94 g TiO_2 und 5 g NaFl [als Flußmittel] schm. leicht im Gebläseofen [von Leclere-Fourcignon]. Die nach ungestörtem Abkühlen erhaltene kristallinische M. wird durch W. zers. P. J. HOLMQUIST (*Bull. Geol. Inst. Ups.* **3**, (1896/97) 211).

c) *Sauer.* β) $Na_2O,2TiO_2$. — Zu S. 91, Z. 3 von Abschnitt c, β). — Versucht man diese Verb. nach b, α) mit der halben Menge Na_2CO_3 darzustellen, so erhält man γ). HOLMQUIST.

γ) $Na_2O,3TiO_2$. — Auf S. 91 in c, γ) entsprechend einzufügen. — 1. Man verfährt wie bei b, α) mit 2.97 g Na_2CO_3 und befreit die radialstrahlig in einer körnigen Zwischenmasse von NaFl sitzenden Nadeln von diesem durch Ausziehen mit W. und HCl. — 2. Man schm. 17.16 g Na_2CO_3, 26.55 g gepulverten Rutil und 10 g NaFl bei Weißglut und verfährt wie bei (1). — 3. Man pulvert die nach (2) erhaltene von etwas strohgelben Nadeln durchzogene erkaltete Schmelze, zieht NaFl durch W. aus, schm. bei heller Rotglut und läßt ungestört abkühlen. — 4. Entstand einmal (a. a. O., 216) in rutilähnlichen in amorphe M. eingebetteten Nadeln aus einer Schmelze von CaO, TiO_2 und NaFl. — Nach (1) weiße glänzende prismenförmige monosymmetrische Nadeln; $a:c = 1:1.2346$; $\beta = 87°48'$ [weitere kristallographische Angaben im Original]; nach (2) etwas strohgelb; nach (3) sehr tief gefärbte grünlichbraune breite und große, kristallographisch [Einzelheiten im Original] mit den vorigen übereinstimmende Nadeln. $D.^{18}$ nach (1) 3.5077 (feineres und gröberes Material), 3.4925 (gröberes Pulver), $D.^{17}$ nach (2) 3.423, nach (3) 3.352 (alle Bestt. in Benzol). Sehr stark doppelbrechend, etwa wie Zirkon; parallele Auslöschung, die Längsrichtung ist

immer die größte optische Elastizität; Winkel der optischen Achsen groß. Prismatische Spaltbarkeit. Sd. konz. H_2SO_4 zers. das feine Pulver völlig. — Gef. nach (1) 19.42% Na_2O, 80.17 TiO_2, Summe 99.59 (ber. 20.13, 79.87). HOLMQUIST.

C. *Natriumperoxypertitanate.* — Hier hinter und vor a) füge auf S. 92 ein. — a⁰) *Allgemeines.* — Bildungswärme aus Ti bei der Verbrennung mit Na_2O_2 in Ggw. von S für 1 g Ti 4749 cal., aus TiO_2 unter denselben Bedingungen im Mittel 629 cal. MIXTER (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **27**, 393; *C.-B.* **1909** II, 180).

Auf S. 92 ist hinter C,b) einzufügen:

c) *Von unbestimmter Zusammensetzung.* — Durch Schmelzen von TiO_2 mit Na_2O_2. WALTON JR. [Siehe S. 1212.]

II. Titan, Natrium und Schwefel. — Hier hinter lies auf S. 92 statt „A. *Natriumtitanisulfat:*

A. *Natriumtitanosulfat.* $NaTi(SO_4)_2,2^1/_2H_2O$. — Zu S. 92, Z. 5 v. u. — Auch bei der elektrolytischen Reduktion der Verb. B.) P. SPENCE & Sons u. H. SPENCE (*Engl. P.* 18108 (1902)).

Auf S. 93 ist nach dem ersten Absatz einzufügen:

C. *Natriumpertitansulfat.* $Na_2TiO_2(SO_4)_2,10H_2O$. — Darst. wie beim K-Salz [S. 1233]. — Noch hygroskopischer als die K-Verb. Erstarrt in abs. Alkohol. MAZZUCCHELLI u. PANTANELLI.

	Berechnet	MAZZUCCHELLI u. PANTANELLI Gefunden	
Na_2O	12.45	12.84	
TiO_2	16.06	16.01 17.24	16.54
O aktiv	3.21	3.30	2.82
SO_3	32.12	34.74	30.45

Auf S. 93 im zweiten Absatz lies:

III. Titan, Natrium und Halogene. A. *Natriumtitanifluorid.* Na_2TiFl_6. — Zu S. 93, Z. 1 des zweiten Absatzes. — Man löst eisenfreies TiO_2 in HFl, filtriert die noch h. Lsg. und neutralisiert annähernd mit einer konz. Lsg. von NaOH. Die Verb. fällt unmittelbar kristallinisch aus. M. A. HUNTER (*Rensselaer Polyt. Inst., Engng. and Science Ser.*, Nr. **1**; *C.-B.* **1911** II, 351).

Kapitel III. auf S. 93 ist zu ergänzen durch:

C. *Natriumoxypertitanchlorid.* $2NaCl,TiO_2Cl_2,9H_2O$(?). — Aus HCl-saurer Lsg. von TiO_3, die NaCl in etwas geringeren Mengen enthält als dem Verhältnis TiO_2 : 2NaCl entspricht, durch A. — Sehr unbeständig. MAZZUCCHELLI u. PANTANELLI.

	Berechnet	MAZZUCCHELLI u. PANTANELLI Gefunden	
Na	10.70	10.14	
Ti	11.16	11.78	10.96
O aktiv	3.72	3.11	2.92
Cl	33.02	31.25	

IV. Titan, Natrium und Phosphor. — Hier hinter lies auf S. 93:

A. *Natriumtitaniphosphate.* a) $Na_2O,4TiO_2,3P_2O_5$. — Nun folgt Abschnitt B. von S. 93 und 94.

b) $6Na_2O,3TiO_2,4P_2O_5$. — Nun folgt Abschnitt A. von S. 93.

Auf S. 94 ist vor Abschnitt V. einzufügen:

B. *Natriumpertitanphosphate.* a) $Na_2O,TiO_3,P_2O_5,3H_2O$. — Entstand bei zahlreichen Verss. zu Darst. von Pertitanpyrophosphaten. — Hygroskopisch. MAZZUCCHELLI u. PANTANELLI.

b) $2Na_2O,Ti_2O_5,2P_2O_5,24H_2O$. — Wie a). Mazzucchelli u. Pantanelli.

a)	Berechnet	Mazzucchelli u. Pantanelli Gefunden	
TiO_2	22.66	21.36	
O aktiv	4.52	4.26	4.76
P_2O_5	40.12	46.56	
H_2O	15.25	16.2	

b)	Berechnet	Mazzucchelli u. Pantanelli Gefunden		
Na_2O	12.4		12.22	
TiO_2	16.0	16.28	16.99	16.23
O aktiv	1.6	1.39	1.57	
P_2O_5	28.4	28.28	26.94	30.30

VI. Titan, Natrium und Kohlenstoff. — Hier hinter lies auf S. 94:

A. *Natriumpertitanoxalat.* $2Na_2C_2O_4,3TiO_3,C_2O_3,4H_2O$. — Man behandelt eine Lsg. von Natriumtitanioxalat, die durch Lösen von Natriumtitanat (durch Schmelzen von Na_2CO_3 und TiO_2 in äqu. Mengen) in der ber. Menge Oxalsäure bereitet ist, mit H_2O_2 im Verhältnis von etwa $TiO_2 : H_2O_2 = 1 : 1$ und dann mit etwa der sechs- bis siebenfachen Menge von 95%ig. A. — Gelbrot. Entfärbt sich allmählich beim Erhitzen und verwandelt sich ohne Entzündung und heftigere Zers. in Natriumtitanat und Na_2CO_3. Sehr hygroskopisch. Mazzucchelli (*Atti dei Linc.* [5] **16**, II, 265; *Gazz. chim. ital.* **37**, II, 545; *C.-B.* **1907** II, 1394).

	Berechnet	Mazzucchelli Gefunden		
Na	15.25	15.66		
TiO_2	26.51	25.79		
O aktiv	5.16		4.71	4.41
C_2O_4	43.60		48.1	48.52

Nun folgt von S. 94:

B. *Natriumtitanitartrate.*

C. *Natriumtitanyltartrat.* $Na_2TiO(H_4C_4O_6)_2,8H_2O$.

Titan und Baryum.

IV. Titan, Baryum und Kohlenstoff. — Hier hinter lies auf S. 96:

A. *Baryumtitanoxalate.* a) $BaO,TiO_2,2C_2O_3,2H_2O$. — Nun folgt der Rest des ersten Absatzes auf S. 96. — Dann füge ein:

b) *Baryumpertitanoxalat.* $2BaC_2O_4,2TiO_3,C_2O_3$(?). — Behandelt man Natriumtitanioxalat-Lsg., die die 3 Bestandteile im Verhältnis $Na : TiO_2 : H_2C_2O_4 = 2 : 1 : 2$ enthält, nach Zusatz von 1 Mol. H_2O_2 auf 1 Mol. TiO_2 mit etwas $BaCl_2$, so erhält man bei Zusatz von Ammoniumacetat einen stärkeren Nd., der bei Unters. verschiedener Fraktionen etwa der Formel $1.37\,BaC_2O_4,TiO_3$, $0.46C_2O_3$ entsprach und wohl ein Gemisch von Baryumoxalat mit einem komplexen Salz obiger Formel darstellt. Mazzucchelli.

Titan und Calcium.

A. $CaTiO_3$. *Calciumtitanat.* — Zu S. 97, Z. 4 des zweiten Absatzes. — Die nach (1) [S. 97] erhaltenen Pseudohexaeder sind aus Zwillingslamellen parallel den Seitenflächen zusammengesetzt. Fouqué u. Michel-Lévy (*Synthèse des minér., Paris* **1882**, 176).

Zu S. 97, Ende des ersten Absatzes. — 5. Man gießt zur Schmelze von TiO_2 in Na_2CO_3 die von 1 T. $CaCO_3$ in 3 T. Na_2CO_3, erhitzt, nachdem sich am Boden des Tiegels ein Nd. abgesetzt hat, noch 5 bis 10 Min., läßt abkühlen und entfernt überschüssiges Na_2CO_3 durch W. Ein Gemenge von CaO und TiO_2 mit NaFl als Flußmittel gibt keine Schmelze. P. J. Holmquist (*Bull. Geol. Inst. Ups.* **3**, (1896/97) 216).

Zu S. 97, Z. 4 des zweiten Absatzes. — Braunes [durch Gehalt an Fe] Pulver aus mkr. kräftig braunen, zuweilen mehr oder weniger farblosen Würfeln, mitunter mit Abstumpfungen durch das Oktaeder, seltener mit vorherrschendem Oktaeder, sehr selten nadel- oder stabförmige Wachstumsformen. Lebhafte Doppelbrechung (bei ge-

kreuzten Nicols). Aber optisch anormal; aus Individuen niedrigerer Symmetrie, diese aus einem Gewebe äußerst feiner Kristallstäbchen aufgebaut. HOLMQUIST.

Zu S. 97, vor Z. 3 v. u. — Gef. 41.01% CaO, 59.43 TiO_2, mit 0.49 Fe_2O_3 Summe 100.93 (ber. 41.14, 58.86). HOLMQUIST. — In der gelben Varietät des *Perowskit* von Val Malenco fand F. MAURO 29.61% CaO (mit einer Spur Fe), 35.77 Ti, 34.75 O, zusammen 100,13 (ber. 28.99, 36.23, 34.78). G. STRÜVER (*Atti dei Linc. Trans.* [3] **4**, (1880) 210; *Z. Kryst.* **5**, (1881) 603).

Auf S. 98 ist hinter C. einzufügen:

D. *Calciumpertitanoxalat.* — Bei den komplexen Salzen des Calciumoxalats mit Titanperoxyd liegen die Verhältnisse ähnlich wie bei denen des Baryumoxalats. MAZZUCCHELLI.

E. *Natriumcalciumtitanat. Mischkristalle.* — Die äußerst schwer schmelzbare Mischung von 1 Mol. CaO und 1 Mol. TiO_2 wird durch Zusatz von $^1/_2$ Mol. NaFl noch nicht im Gebläse- oder Porzellanofen schmelzbar. — $CaTiO_3$ löst sich in schm. $Na_2O,3TiO_2$ bei heller Rotglut leicht zu einer opalisierenden Fl., die bei ungestörter Abkühlung einen Filz von dem $Na_2O,3TiO_2$ ähnlichen Nadeln gibt. Mit zunehmendem Gehalt an Ca wächst die D. ($Na_2O,3TiO_2$ 3.352, mit 16.6% $CaTiO_3$ 3.490, mit 25.5% 3.504, mit 32.9% 3.512, $CaTiO_3$, natürlich, 3.974) und wahrscheinlich das Lichtbrechungsvermögen und der Schmp. HOLMQUIST (a. a. O., 213).

Titan und Magnesium.

Auf S. 98 ist vor Abschnitt A. einzufügen:

A^0. *Magnesiumtitanid.* — Die Darst. war auf keine Weise möglich. [Näheres im Original.] CL. WINKLER (*Ber.* **23**, (1890) 2661).

A. *Magnesiumtitanate.* b) $MgTiO_3$. — Zu S. 98, Z. 6 v. u. — Natürlich als *Geikielith*. Rhomboedrisch. $\alpha = 85°34'$, $a : c = 1 : 1.370$. c{111}, φ{611}. Spaltungsfläche r{100}. Starke negative Doppelbrechung. SUSTSCHINSKY bei P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 240). — Schwärzlichblau oder -braun, in Schuppen u. Mk. purpurrot. Diamantglänzend, metallglänzend auf den Spaltungsflächen. Einachsig. Negative Doppelbrechung. D. 3.98 bis 4. Härte etwa 6. Das feine Pulver wird von HCl leicht, von HFl in einigen Stunden zers. — Gef. 28.73% MgO, 3.81 FeO, 67.74 TiO_2, Summe 100.28. A. DICK (*Miner. Mag.* **10**, 145; *Bull. soc. franç. minér.* **18**, (1895) 53).

Auf S. 98 ist hinter Abschnitt A,b) einzufügen:

c) $MgTiO_3$,TiO. — Man mengt 80 T. (1 Mol.) TiO_2 und 48 T. (2 At.) Mg (bei mehr Mg verdampft es), glüht im Wasserstoffstrom und läßt in H erkalten. Der Reduktionsvorgang geht im wesentlichen folgendermaßen vor sich: $2TiO_2 + Mg = TiO + MgTiO_3$. Das erhaltene Prod. (schwarz und vielfach, wenn auch nicht metallisch, glänzend) entwickelt mit NH_4Cl und verd. Säuren lebhaft von Ti freien H. Man behandelt zur Entfernung von freiem Mg eine Nacht hindurch mit konz. Essigsäure, wäscht, trocknet in gelinder Wärme nahezu und in H bei 150° gänzlich und läßt in CO_2 erkalten und einige Zeit stehen. — Tief braunes, fast schwarzes Pulver. Wird von k. konz. Säuren fast gar nicht, beim Erwärmen nur sehr wenig angegriffen. HCl färbt sich bei längerer Berührung violett. KOH bleibt k. und w. ohne Wrkg. — Gef. 13.48% Mg, 8.44 bis 8.93% O-Aufnahme (ber. 13.19, 8.67). CL. WINKLER (a. a. O., 2658).

Titan und Aluminium.

Im Anfange dieses Kapitels lies auf S. 99:

A. *Aluminiumtitanide.* A^1. *Allgemeines.* — Darst. aus TiO_2 auf aluminothermischem Wege. Man versieht ein Gemenge aus Al-Körnern und sorgfältig getrocknetem TiO_2 mit einer Zündmasse aus 80% BaO_2 und 20% Al, bringt auf 600° und entzündet mit einem Streichholz; auch kann nach der Entzündung O auf die Oberfläche

geblasen werden. Ergebnisse lieferten nur die den Formeln Al_2Ti, Al_3Ti und Al_4Ti entsprechenden Mischungen. Anscheinend werden nur die Verbb. Al_3Ti_2 und Al_4Ti erhalten. Die Könige und Kristalle weisen ziemlich viel N und O auf, sodaß die Analysen-Ergebnisse nur annähernd richtig sein können. Nur Al_4Ti konnte [s. S. 1240] metallographisch-mkr. untersucht werden. L. Guillet (*Bull. soc. d'encourag.* **101**, (1902) II, 244). — Der vol.-spez. Widerstand [einer Legierung von nicht angegebener Zus.] beträgt in c-g-s-Einheiten bei 90.85° 4906, bei 16.4° 4076, bei 0.85° 3868, bei −81.9° 2943, bei −106.1° 2706, bei −197.1° 1658. Aus diesen Zahlen ergibt sich der Widerstand bei 0° zu 3887 und der Temp.-Koeffizient $\alpha_{15} = 0.00290$. J. Dewar u. J. A. Fleming (*Phil. Mag.* [5] **36**, (1893) 298).

A³. *Bestimmte Verbindungen.* a⁹) AlTi. — Die Existenz ist zweifelhaft. [S. bei Al_3Ti_2.] — [a) bis c) auf S. 99 und 100 werden b) bis d).]

b) Al_3Ti_2. — Zu Z. 3 von Abschnitt A,a) auf S. 99. — Statt „des schmelzenden Ag“ lies: des schmelzenden Al.

Zu Abschnitt A,a) auf S. 99 nach Darst. (1). — Bei der Darst. nach Wöhler entsteht zweifelsohne primär K_2TiFl_6, das daher direkt verwendet werden kann. (1,a). — 2. Entsteht, wie nach Manchot u. Richter [S. 99] die Verb. Al_3Ti. Weiss u. Kaiser (*Z. anorg. Chem.* **65**, (1910) 345). [Vgl. a. die Darst. von reinem geschm. Ti (S. 1206).] — 3. Aluminothermisch nach A.) aus einem der Formel Al_2Ti, in größerer Menge aus einem Al_3Ti entsprechenden Gemenge von Al und TiO_2 (1195 und 1805 g). Guillet.

Zu S. 99, Ende von Abschnitt A,a). — Nach (1,a) (gereinigt) silberglänzende Blättchen des quadratischen Systems. Ferner amorphe Verunreinigungen in einer Menge von 12%, mit einem Ti-Gehalt von 29.9%. Das Prod. nach (2) war durch amorphe Substanz nicht verunreinigt. Flimmernde Kristallblättchen, so klein, daß sich nur unter der Lupe Kristallflächen erkennen ließen. Schwarz mit einem Stich ins Graue. Nach (1,a) und (2) sehr spröde und sehr hart, sodaß selbst kleine Kristalle Glas ritzen. Nach (1,a) ein schwarzer Klumpen, in den oberen Teilen schlackig und teilweise mit unzers. K_2TiFl_6 durchsetzt, in den unteren Teilen metallisch und so hart, daß ein guter Werkzeugstahl beim Vers., den König auf der Drehbank abzudrehen, glatt abgeschliffen wird. D.$^{18\text{ bis }20}$ nach (1,a) 3.348, D.^{18} nach (2) 3.448. Verbrennungswärme auf 1 g von (1,a) 2824 cal. (Mittel aus 2849, 2885, 2790, 2771). — Die ungepulverten Blättchen nach (1,a) widerstehen der Einw. des O auch bei Gebläsetemp. und zeigen nur prächtige Anlauffarben in allen Nuancen des Spektrums. Verbrennt in gepulvertem Zustande mit glänzender Feuererscheinung im Platintiegel, der dabei angegriffen wird. Das Prod. nach (2) widersteht auch gepulvert dem O bei Gebläsetemp., was vielleicht durch den höheren Gehalt an Si erklärlich ist. Im übrigen stimmen beide Proben überein. — Gemeinsame Eigenschaften der Prodd. nach (1,a) und (2): Geben beim Einstreuen in eine Flamme, allerdings nur fein gepulvert, eine fast noch glänzendere Lichterscheinung als das amorphe Titan. Ungepulvert gegen Säuren, selbst Königswasser, beständig; gepulvert langsam l. in h. Königswasser. Ungepulvert nur von einem Gemisch von HFl und HNO_3, davon allerdings schnell und mit lebhaftem Aufschäumen, zumal in der Hitze, gelöst, ferner aufgeschlossen durch Cl und $KHSO_4$. Starke Laugen wirken nicht ein. Das von Wöhler beschriebene tombakfarbene Anlaufen beim Behandeln der nach 1,a) erhaltenen Verb. mit NaOH und der Übergang in Stahlfarbe beim Benetzen mit verd. HCl konnte nicht beobachtet werden. Weiss u. Kaiser. — Nach (3) von O und W. bei hoher Temp., von Cl schnell bei Rotglut angegriffen. Ll. in HCl und Königswasser. Guillet.

		Weiss u. Kaiser		
		nach	(1,a) (Mittel)	(2)
Al	45.80		45.17	44.08
Ti	54.20		53.72	51.71
(Si			1.31	2.55)
Al_3Ti_2	100.00		100.20	98.34

Die Analysen sprechen für die Zus. Al_3Ti_2. Guillet.

c) Al_3Ti[?]. — Zur ersten Zeile des letzten Absatzes auf S. 99. — Konnte nicht erhalten werden. Weiss u. Kaiser. [Vgl. a. bei Al_3Ti_2.]

d) Al_4Ti. — Zu S. 100 an den entsprechenden Stellen im Abschnitt c) einzufügen. — 4. Aus einem der Formel Al_4Ti entsprechenden Gemenge von 1910 g Al und 1090 g TiO_2 nach A.). Der sehr gut krist. König, in dem lamellenförmige Kristalle zu bemerken sind, gibt nach Feilen, Sieben und Behandeln mit verd. KOH die reine Verb. — Mkr. sehr glänzende Kristalle (nach dem Polieren im Basrelief). — O und H_2O greifen bei hoher Temp., Cl schnell bei Rotglut an. Ll. in HCl und Königswasser. — Die Analysen geben das Verhältnis Al : Ti = 4 : 1. Guillet.

An den Schluß von S. 100 ist zu bringen:

B. *Titan, Aluminium und Natrium. Titanultramarin.* — Der hellgelbe zeolithartige Körper $Na_2O,Al_2O_3,2TiO_2,4H_2O$ gibt [vgl. Nachträge zu S. 282] mit Na_2S ein Ultramaringrün, das etwas heller und matter gefärbt ist als das gewöhnliche, mit Na_2S_5 ein hellgrünes Prod. Schles. Labor. für Tonind. Felix Singer (*D. R.-P.* 221344 (1909); *C.-B.* **1910** I, 1857).

Gustav Haas, A. J. Kieser und Th. Arendt.

SILICIUM.

B. Vorkommen. — Zu S. 102, Ende des dritten Absatzes v. u. — 0.21 % in einem höchstwahrscheinlich terrestrischen Eisen von Slobly Bridge. Přiwoznik (*Österr. Z. Berg-Hüttenw.* **58**, 327; *C.-B.* **1910** II, 494).

Zu S. 102, Z. 10 v. u. — In den neuen Heilquellen von Bad Reinerz in Schlesien: in 100 T. W. 0.10037 T. H_2SiO_3 (kalte Quelle), 0.11437 (laue Quelle), 0.10616 (Agathenquelle), 0.04994 (Sprudel Holteipark). R. Woy (*Z. öffentl. Chem.* **17**, 181; *C.-B.* **1911** II, 297).

Zu S. 103, Z. 28 v. o. — Im „Sugar Sand" (erhalten beim Eindampfen des Saftes des Zuckerahorns) 7.74 % SiO_2. W. H. Warren (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, 1205; *C.-B.* **1911** II, 1118). — In der Asche von Bananen aus Surinam wurden gef. (in % der Asche): bei reifen getrockneten 2.19 bzw. 4.08 bzw. 0.73, bei unreifen getrockneten 2.19 bzw. 4.93, in Schalen aus unreifen Bananen 4.56, aus reifen 5.44 % SiO_2. R. Reich (*Z. Unters. Nahr.-Genußm.* **22**, 208; *C.-B.* **1911** II, 1167). — Im Buschsalz (durch Auslaugen der Asche von Cyperus Haspan L. gewonnen) 0.25 % SiO_2. W. Lenz (*Ber. d. Pharm. Ges.* **21**, 270; *C.-B.* **1911** II, 97).

Zu S. 103, Z. 20 v. u. — Es enthalten konstant SiO_2 die tierischen Haare, F. Kall nach Maly (*J. B.* **1900**, 512); die Pankreas. A. J. Kunkel nach Maly (*J. B.* **1898**, 438) [zitiert von C. Cerný (*Z. physiol. Chem.* **62**, 296; *C.-B.* **1909** II, 1671).

Zu S. 103, Z. 15 v. u. — Das V. des SiO_2 in dieser Substanz ist wahrscheinlich nur ein zufälliges [Erklärung im Original.] Ferner wurde SiO_2 gef. im Vogelblut und in der Gänseleber. Cerný. — In 100 g bei 100° bis 110° getrockneter männlicher Bienen 0.034 g Silicium. F. Aronssonh (*Compt. rend.* **152**, 1183; *C.-B.* **1911** II, 39). — In der Asche des Gespinstes von Oeceticus platensis. E. Abderhalden u. B. Landau (*Z. physiol. Chem.* **71**, 443; *C.-B.* **1911** II, 564).

Zu S. 103, Z. 14 v. u. — Über die Strukturen und die durch Glühen usw. an den Nadeln der Kieselschwämme hervorgerufenen Vol.-Änderungen siehe O. Bütschli (*Ges. Wiss. Götting.* [2] **6**, (1908) Nr. 3; *C.-B.* **1910** I, 1379).

Zu S. 103, hinter Z. 9 v. u. — Warthon'sche Sulze (embryonales Bindegewebe des menschlichen Nabelstrangs) 0.598 % SiO_2. Schulz.

Zu S. 103, Z. 6 v. u. — Der SiO_2-Gehalt der Warthon'schen Sulze beträgt nur 0.0284 %. F. Frauenberger (*Z. physiol. Chem.* **57**, 17; *C.-B.* **1908** II, 1520).

C. Darstellung. — Hierfür lies auf S. 103, Z. 2 v. u.:

C. Bildung und Darstellung. C^1. *Allgemeines.* — Zu S. 104, Schluß des ersten Absatzes. — Aus Eigentümlichkeiten bei der Ausdehnung des krist. Si [s. weiter unten] läßt sich auf das Vorhandensein einer *allotropen Modifikation* schließen, die bei 700° bis 1025° beständig ist und sich in Legierungen findet, die reicher an Si sind als der möglichen reichsten bestimmten Verb. entspricht. L. Baraduc-Muller (*Rev. Mét.* **7**, (1910) 827).

Auf S. 104 lies hinter dem ersten Absatz:

C². *Im besonderen.* I. *Amorphes Silicium.* a) *Aus Halogenverbindungen des Si.* — Zu S. 104, Z. 1 und 2 von Abschnitt I, a). — *„durch Reduktion mit Metallen"* ist zu streichen.

Zu S. 104, Z. 18 v. u. — Das Verf. von HEMPEL u. v. HAASY ist zur Darst. größerer Mengen geeignet. Die Reinigung durch Schmelzen erfordert jedoch unbequem hohe Temp. Laugt man mit Säuren und W. aus (BERZELIUS und WÖHLER), so treten große Verluste ein. H_2SO_4 oxydiert und verunreinigt mit S. Durch Kochen mit W. unter Rückfluß kann der Gehalt an Si von 96.7% auf 34.3% sinken. Selbst das W. der HFl oxydiert. [Vgl. a. S. 1245.] Dementsprechend enthält das nach dieser Methode dargestellte Si stets 3% bis 4% SiO_2. WILKE-DÖRFURT (*Wallach-Festschrift*, 671; *C.-B.* **1909** II, 1965).

Zu S. 105, Z. 1 v. o. — Beim Zusammenschmelzen von Na, Al und Na_2SiFl_6 erhält man einen Metallkönig, der beim Behandeln mit Säuren eine weniger reaktionsfähige Form des Si liefert; raucht man diese mit HFl ab, so resultiert die reaktionsfähige braune Si-Art. [Andere Eigenschaften des Prod. siehe weiter unten.] WILKE-DÖRFURT.

Zu S. 105, vor Abschnitt b). — Aus $SiCl_4$ wird durch $NaNH_2$ wenig über dem Schmp. des letzteren ein Teil des Si in elementarer Form abgeschieden. E. LAY (*Über Silicium-Stickstoff-Wasserstoff-Verbb., Dissert., München* [Techn. Hochschule] **1910**, 67). [Näheres s. später unter $SiCl_4$.]

c) *Aus SiO_2 durch Alkali- und Erdalkalimetalle.* — Zu S. 105, Ende von Abschnitt c). — Mengt man fein gemahlenen Quarz (SiO_2 : Ca = 1 Mol. : 2 At. oder SiO_2 im Überschuß) mit feinen Ca-Spänen innig, füllt nicht mehr als 3 g in ein schwer schmelzbares einseitig geschlossenes Glasrohr, pumpt die Luft möglichst weit aus und leitet die Entzündung durch Erhitzen mit einem Bunsenbrenner ein, so entsteht unter heftiger Rk. ein dunkelgraues, sehr hartes und sprödes Prod., das nur sehr wenig Si enthält. A. BURGER (*Reduktion durch Ca, Dissert., Basel* **1907**, 21). [Näheres unter Si und Ca.]

e) *Aus SiO_2 durch Reduktion mit Aluminium.* — Zu S. 106, Abschnitt e). — Über die Reduktion von SiO_2 durch Al siehe WESTON u. ELLIS (*Elektrochem. Z.* **16**, (1909) 101). [Näheres bei Reduktion des SiO_2.]

Auf S. 106 ist hinter Z. 3 v. u. einzufügen:

h) *Auf andere Weise.* — 1. Aus Glas wird bei Einw. von Kanalstrahlen durch den Anprall des zerstäubten Al Silicium abgeschieden. V. KOHLSCHÜTTER (*Z. Elektrochem.* **17**, 393; *C.-B.* **1911** II, 66). — 2. Aus SiS durch Hydrolyse. L. CAMBI (*Atti dei Linc. Rend.* [5] **20** I, 440; *C.-B.* **1911** II, 264).

II. *Kristallisiertes Silicium.* a) *Darstellung mittels Aluminium.* — Zu S. 107, Z. 4 v. u. — Man reinigt Si durch Umkristallisieren aus geschm. Al und Behandeln mit HFl, $K_2S_2O_7$ und h. reiner H_2SO_4. W. G. MIXTER (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **24**, 130; *C.-B.* **1907** II, 1480).

Zu S. 108, Z. 7 v. o. — Über die Reinigung des nach VIGOUROUX erhaltenen Rohsiliciums vgl. die sehr ausführlichen Angaben bei WEISS u. ENGELHARDT. Die basischen Aluminiumsilikate sind als Flußmittel bei der Reduktion von SiO_2 geeignet. Aus ihnen läßt sich durch Verschmelzen mit Al oder Kohle Si besonders leicht in größeren Mengen darstellen. Die Reduktion gelingt bis auf eine Endschlacke der Zus.: $6Al_2O_3,SiO_2$ bis $7Al_2O_3,SiO_2$, die nicht mehr SiO_2 als Bauxit enthält. Verss., die Schlacke dünnflüssiger zu machen, hatten nur mit Kryolith Erfolg. GRÖPPEL (*Metall.* **7**, 59; *C.-B.* **1910** I, 993). Als Flußmittel dient Kryolith oder Feldspath. O. P. WATTS (*Bull. Univ. Wisconsin* Nr. **145**, (1906); *C.-B.* **1908** I, 598).

Zu S. 108, Z. 13 v. o. — Man erhält einen König äußerst leicht mit kompaktem Al, mit sehr fein verteiltem, nach VIGOUROUX, äußerst schwierig. Ausbeute 95% bis 117% der Theorie, eine Folge der Reduktion des stark sauren Tiegelmaterials. WEISS u. ENGELHARDT (*Z. anorg. Chem.* **65**, (1910) 38). Eine B. von Aluminiumsilicid ist bei der WÖHLER-VIGOUROUX'schen Darst. von krist. Si aus K_2SiFl_6 und Al nicht

anzunehmen, da das vollkommen (mit konz. HCl, h. konz. H_2SO_4, zweimal mit h. HFl, nochmals mit konz. HCl, schließlich mit W.) gereinigte Si nur 0.1887 % Al, der König (5.0814 g) 3.6489 g Si, 0.0170 g SiO_2 (aus dem hessischen Tiegel), 0.1277 g Fe und 1.2878 g Al enthält. Der geringe Gehalt an SiO_2 ist ohne Bedeutung. KIESER (*Chem. Ztg.* **32**, (1908) 1161; *C.-B* **1909** I, 127).

d) *Durch Reduktion mit Kohlenstoff.* — Zu S. 109, Z. 9 von Abschnitt II, d). — Natriumsilikat ist wegen seiner geringen D. mehr zu empfehlen als SiO_2, Glas, Calciumsilikat. Allgemein ergeben sich bei der Reduktion mit C Schwierigkeiten durch die hohe Reduktionstemp., bei der Si verdampft, durch die ähnliche D. von Si und Schlacke, wegen der das Si in der Schlacke verteilt bleibt, und durch die Zerbrechlichkeit des Si beim Entfernen aus der Schlacke. WATTS.

Zu S. 109, Z. 19 des Abschnitts II, d). — Von der Firma DE HAËN geliefertes durch Elektrolyse von SiO_2 mit Kohlenelektroden bei etwa 3600° (vermutlich Reduktion im Lichtbogen) dargestelltes metallisches Si zeigt mkr. untersucht die pseudohexagonale Struktur des reinen Si, enthält nur wenig SiO_2 (0.1 %) und kaum nachweisbar Kohle (< 0.01 %). J. KOENIGSBERGER u. K. SCHILLING (*Physikal. Z.* **9**, (1908) 348; *Ann. Phys.* [4] **32**, (1910) 183). Darst. des Si durch Reduktion im elektrischen Ofen: F. J. TONE (*Am. P.* 921183 (1909); *Eng. Min. J.* **88**, (1909) 313).

Hinter Abschnitt II, d) ist auf S. 109 einzufügen:

d[1]) *Durch Reduktion mit Siliciumkarbid.* — So aus SiO_2, den Silikaten des Na und Ca und aus Glas zu erhalten. WATTS.

D. Physikalische Eigenschaften. I. *Amorphes Silicium.* — Zu S. 110, Z. 1 von Abschnitt D, I. — Es gibt zwei Arten, das aktive von BERZELIUS und das weniger reaktionsfähige von VIGOUROUX. Daß die Aktivität der ersten Modifikation auf der Feinpulvrigkeit des Materials beruhe (WILKE-DÖRFURT) wird bezweifelt. Die einzelnen Prodd. sind nicht als alotrope Modifikationen, sondern als Gemische anzusehen. Die weniger stabilen Formen haben beim Erwärmen die Neigung, in die stabilen überzugehen. Die aktiven Formen zeigen einen Gehalt an Hydriden und Oxyden des Siliciums. CAMBI.

Zu S. 110, Schluß des Abschnitts I. — Die Best. der D. scheiterte, weil das [nach Nachtrag zu S. 105, Z. 1 v. o. dargestellte] staublockere Pulver von keiner Fl. völlig benetzt wurde. WILKE-DÖRFURT. — D. des nach (2) unter C^2, g) erhaltenen 2.08. Beim Erwärmen auf 900° steigt sie, und die Eigenschaften nähern sich denen des Prod. von VIGOUROUX. — D. 2.35. Spezifische magnetische Suszeptibilität von pulvrigem amorphen, 0.085 ‰ Fe enthaltendem Si -0.143; sie bleibt bei Temp.-Erhöhung unverändert. K. HONDA (*Ann. Phys.* [4] **32**, (1910) 1044, 1062). — Si, als Pulver zu Pastillen gepreßt, gibt bei Zimmer-Temp. mit ebensolchem bei der Temp. des sd. W. metallisch verbunden, einen negativen thermoelektrischen Strom. A. ILJEFF (*J. russ. phys. Ges.* **40**, 220; *C.-B.* **1908** II, 1407).

II. *Kristallisiertes und graphitartiges Silicium.* — Zu S. 110, Z. 5. v. u. — Vermutliche Isomorphie mit Ti und Zr: KÖNIGSBERGER (*C.-B. Miner.* **1908**, 565; *C.-B.* **1908** II, 1401).

Spez. Gew. — Zu S. 111, Z. 2 v. o. — 2.39. HONDA. Für 2 Proben von sorgfältig gereinigtem nach VIGOUROUX dargestellten Si wurde unter Benutzung von CCl_4 als Pyknometer-Fl. [vgl. das Verhalten gegen W., S. 1245] gef. D. 2.3013 (Mittel aus 5 Bestt.) bzw. 2.3454 (Mittel aus 6 Bestt.). Der erste Wert bezieht sich auf reineres Si und erscheint als der richtigere. WEISS u. ENGELHARDT.

Auf S. 111 ist hinter dem ersten Absatz einzufügen:

Zusammendrückbarkeit. — Mittlere Änderung der Vol. durch 0.987 Atm. zwischen 98.7 und 5×98.7 Atm. 0.16. TH. W. RICHARDS (*Z. Elektrochem.* **13**, 519; *C.-B.* **1907** II, 1143). Vgl. a. E. GRÜNEISEN (*Ann. Phys.* [4] **26**, 393; *C.-B.* **1908** II, 380).

Linearer Ausdehnungskoeffizient. — Zu S. 111, Z. 7 v. o. — Im Mittel (für geschm. Si) zwischen 1000° und 15° $\alpha = 0.000\,004\,68$. Er ist recht konstant zwischen 200° und 700°, wächst dann schnell bis 805°, nimmt bis 835° den alten Wert an, wächst hierauf wieder, aber schwächer, bis 900°, wird kleiner und negativ, wächst wieder positiv bis 1000°, aber noch schwächer bis 1025°, worauf er schnell zunimmt und seinem ursprünglichen Wert zustrebt. Im einzelnen:

Zwischen	607° u. 700°	700° u. 805°	805° u. 835°	835° u. 900°	900° u. 970°
$\frac{da}{dt} \times 10^4$	5.05	10.47	4.30	2.30	—0.85

Zwischen	970° u. 1000°	1000° u. 1025°	1025° u. 1055°
$\frac{da}{dt} \times 10^4$	2.66	2.80	3.31

Baraduc-Muller (a. a. O., 774).

Spezifische Wärme. — Statt dessen lies im letzten Absatz auf S. 111:

Andere thermische Eigenschaften. — Zu S. 112, 2. Absatz. — Wahre spez. Wärme bei 0°: 0.1597; wahre Atomwärme bei 0°: 4.54. Schimpff (*Z. physik. Chem.* **71**, 257; *C.-B.* **1910** I, 1211). Spez. Wärme 0.118, Atomwärme 3.34, Richards u. Jackson (*Z. physik. Chem.* **70**, II. *Arrhenius-Festband*, 414; *C.-B.* **1910** I, 1328); spez. Wärme zwischen —185° und +20° 0.1234. P. Nordmeyer u. A. L. Bernoulli (*Ber. d. physik. Ges.* **5**, 175; *C.-B.* **1907** II, 10). Zusammenhang zwischen Kompressibilität, thermischer Ausdehnung, At.-Vol. und At.-Wärme (allgemeines Gesetz): Grüneisen (*Ann. Phys.* [4] **26**, 393; *C.-B.* **1908** II, 379).

Auf S. 112 ist vor „Elektrische Leitfähigkeit" einzufügen:

Wärmeleitfähigkeit: 0.20 λ cal./cm, sec. grad. J. Königsberger u. J. Weiss (*Ann. Phys.* [4] **35**, (1911) 16).

Magnetisches Verhalten. — Magnetische spez. Suszeptibilität von krist. 0.2‰ Fe enthaltendem Si —0.123. Sie bleibt bei Temp.-Erhöhung unverändert. Honda.

Elektrische Leitfähigkeit. — Statt dessen lies im dritten Absatz auf S. 112:

Elektrische Eigenschaften. — Zum Schluß des dritten Absatzes auf S. 112. — Elektrische Leitfähigkeit des metallischen Si bei Tempp. von —200° bis +200° [Kurve im Original. Zahlenangaben fehlen]: J. Koenigsberger u. K. Schilling (*Physikal. Z.* **9**, 347; *C.-B.* **1908** II, 5). Elektrische Leitfähigkeit (abs. Widerstand auf 1 ccm) bei verschiedenen Tempp. (die Werte sind wohl um 10% bis 20% zu hoch, die Umwandlungen (α-, β-, γ-Si) sind sämtlich reversibel und verlaufen ziemlich schnell, Polarisation ist nicht vorhanden) nach J. Koenigsberger u. K. Schilling (*Ann. Phys.* [4] **32**, (1910) 191) [ber. Zahlen im Original]:

t°	—189	—116	—72	—30	+15	+73	+97	+129	178	210	217
W	0.290	0.185	0.144	0.113	0.0895	0.0660	0.0595	0.0500	0.0415	0.0390	0.0385

α-Si

t°	210	242	327	355	415	435	440	503	545	695	835
W	0.162	0.156	0.110	0.102	0.087	0.085	0.100	0.083	0.068	0.039	0.022

β-Si γ-Si

Die elektrische Leitfähigkeit des Si ist eine Ausnahme von der Regel, daß die bei höherer Temp. stabile Modifikation kleineren Widerstand hat. Königsberger u. Schilling. Bei 30° in abs. Einheiten $\sigma \times 10^{-9} = 12.5$. Koenigsberger u. Weiss. Geschm. Si zeigt bei gewöhnlicher Temp. fast keine Änderung des Widerstandes nach Erhitzung oder Abkühlung. Bis Rotglut

nimmt der Widerstand nicht wesentlich zu; über Rotglut steigt er mit der Temp. im positiven Sinne bis zum Schmp. des Ag, worauf eine schnelle Widerstandsverminderung bei weiterem Erhitzen folgt. [S. a. unter Verwendung.] E. Thomson (*El. World* **1910** I, 409; *Elektrochem. Z.* **17**, (1910) 78).

Thermokraft gegen Cu -478×10^{-6} Volt auf 1°. [Thomsoneffekt a. a. O., 8.] Koenigsberger u. Weiss (a. a. O., 16).

Optisches Verhalten. — Zum entsprechenden Abschnitt auf S. 112. — Brechungsindex: n = 3.87, Absorptionskoeffizient: nk_2 = 0.47, Reflexionsvermögen: R = 35.7 %. H. v. Wartenberg (*Verh. d. physik. Ges.* **12**, 105; *C.-B.* **1910** I, 1098). Das Reflexionsvermögen für poliertes Si [Kurve für 2 Proben im Origiual] ist groß im sichtbaren (blauen) Spektrum und fällt rasch zu einem gleichmäßig bleibenden Wert von 28 % bzw. 24 % (wegen Porosität trat diffuse Reflexion auf) von 1 μ im Infraroten ab. W. W. Coblentz (*J. Franklin Inst.* **170**, (1910) 188).

Spektrum. — Zum entsprechenden Abschnitt auf S. 112. — Ultraviolettes Spektrum: Linien- bzw. Bandenmessungen im Funken- und Flammenspektrum mit Angabe der erhaltenen Zahlen und Intensitäten: Gramont u. Watteville (*Compt. rend.* **147**, 239; *C.-B.* **1908** II, 1233). Empfindlichkeit des Si-Spektrums in Lsgg. von Natriumsilikat: noch für eine Verd. von 1 : 10000 wurde die Gruppe der 6 Linien von 2578.6 bis 2507.0 und die Linie 2881.7 wahrgenommen. W. N. Hartley (*Proc. Roy. Soc.* **68**, (1901) 109). Die Linien des Si, die am längsten bestehen bleiben (bei abnehmender Menge des Si), sind 2881.7, 2528.6, 2516.2. A. de Gramont (*Compt. rend.* **146**, (1908) 1262). Anoden- und Kathodenspektrum von $SiCl_4$, untersucht bei Entladung durch $SiCl_4$-Dämpfe in Vakuumröhren mit einem Al-Blech als Anode und Kathode: G. Stead (*Proc. Roy. Soc.* [A] **85**, 393; *C.-B.* **1911** II, 1099). [Spektrum des $SiFl_4$ im Geislerrohr unter Si und Fl.]

E. Chemisches Verhalten. — Zu S. 112, Z. 6 v. u. — Erklärung verschiedener in der Literatur vorhandener Widersprüche bei Wilke-Dörfurt.

I. *Amorphes Silicium.* — Zu S. 114, Z. 17 v. o. — Das, wie oben [Nachtrag zu S. 105, Z. 1 v. o.] dargestellte, braune staubfreie Pulver reagiert mit konz. HNO_3 unter Feuererscheinung, Entweichen von Stickoxyden und B. eines unl. weißen Stoffs, der mit NaOH reichlich NH_3 entwickelt (Nitrid?). Geht durch Erhitzen in eine sehr viel trägere Form über, die mit HNO_3 nicht reagiert. Diese mit Hilfe von Al zunächst erhaltene blaugraue Si-Art reagiert weder mit H_2SO_4 noch mit HNO_3, nur schwach mit W. Trocknet man das Präparat in H oder CO_2, so bewirkt der W.-Gehalt teilweise Oxydation. Bei den Verss. von Moissan u. Siemens (*Ber.* **37**, (1904) 2540) dürfte reaktionsfähiges und krist. Si vorgelegen haben. Zur Erklärung von Widersprüchen mit Vigouroux nimmt man zweckmäßig nicht verschiedene Modifikationen des Si an, sondern verschieden feine Verteilung ein und derselben Art. Von einer amorphen Modifikation kann erst die Rede sein, wenn es gelingt, diese Form durch Unterkühlen geschm. Si in kompakter M. zu gewinnen. Ein weiterer Grund für die Annahme nur einer Form in verschieden feiner Verteilung ist die Existenz der blaugrauen Art, die in Farbe und Verhalten zwischen kristallisiertem und reaktionsfähigem Si steht. Wilke-Dörfurt.

Zu S. 114, Z. 15 v. u. — W. oxydiert beim Kochen (unter Rückfluß und Durchleiten von CO_2) weitgehend; selbst wss. HFl wirkt oxydierend. H_2SO_4 oxydiert teilweise zu SiO_2 unter Abscheidung von Schwefel. Wilke-Dörfurt. Natriumformiat (d. h. der daraus beim Erhitzen naszierende H) reagiert nicht. Vournasos (*Compt. rend.* **150**, 464; *C.-B.* **1910** I, 1416).

II. *Kristallisiertes Silicium.* — Zu S. 115, Z. 8 v. o. — Zers. W. schon bei gewöhnlicher Temp. stark. Vielleicht wegen seiner feinen Verteilung. Weiss u. Engelhardt.

Zu S. 115, Z. 10 des dritten Absatzes. — Beim Erhitzen mit $KHSO_4$ (zur Entfernung beigemengter Spuren Al) wird dieses oberhalb Dunkelrotglut reduziert. Es tritt unter Entw. saurer Dämpfe heftige Rk. auf, welche zu gelben, etwas zerfließlichen Kristallen von Kaliumsulfid und einer dunklen Substanz führt, die den größten Teil des Si und Al enthält. Will man die Abtrennung des Al auf diesem Wege ausführen, so muß man unter Rotglut arbeiten. Vigouroux u. Ducelliez (*Bull. soc. chim.* [4] **5**, 868; *C.-B.* **1909** II, 1966).

Zu S. 115, Z. 10 v. u. — Beim Erhitzen in N (sorgfältig gereinigt, vor allem frei von O) im Porzellanrohr [ausführliche Angaben über die Apparatur im Original] entsteht bei 1220° bis 1320° bzw. 1240° bis 1300° Nitrid. Die Tempp. wurden jeweils ½ Stunde konstant erhalten. Bei 1120° bleibt Si der Hauptsache nach unverändert. Am Rande der Substanz bildet sich in geringer Menge ein Sublimat eines weißen filzigen Körpers, der bei 400-facher Vergrößerung Kristalle nicht erkennen läßt. Auch bei 1220° ist die Hauptmenge des Si noch unverändert. Das schon beobachtete weiße Sublimat ist verstärkt. Bei 200-facher Vergrößerung lange weiße gewundene Fasern, die aus einer filzigen Grundmasse hervorwachsen; beim Schmelzen mit Alkalihydroxyd keine Entw. von NH_3. Auch bei 1320° hauptsächlich unverändertes Si, doch heller gefärbt; u. Mk. vollständig von weißen, schneeflockenartigen, amorphen Aggregaten durchsetzt. Ferner kurze Kristallnadeln, bei 100-facher Vergrößerung, besonders im auffallenden Licht, eben erkennbar. Das etwas zusammengefrittete Si ist mit einer bläulich-weißen M. überzogen, die beim Schmelzen mit KOH NH_3 entwickelt. Bei 400-facher Vergrößerung filziges Aggregat und feine Nadeln. Auch das früher beschriebene weiße Sublimat tritt auf. Bei 1420° ist mit bloßem Auge kein unverändertes Si mehr erkennbar. Anscheinend homogenes weißes Prod. An einigen Stellen zarter himmelblauer, an anderen schmutzig grüner Anflug. U. Mk. noch von unverändertem Si durchsetzt. In der Hauptmenge flockige, dendritische, moosartige, amorphe Gebilde und bei 180-facher Vergrößerung gut erkennbare Kristallnadeln, die an der Oberfläche der Substanz zu seidenglänzenden Fäden verlängert sind. Auch das weiße Sublimat tritt wieder auf. Es absorbierte je 1 g Si:

bei t°	g N	bei t°	g N	bei t°	g N
1300	0.0001	1240	0.0001	1295	0.0001
1310	0.0002	1250	0.0005	1300	0.0001
1320	0.0006	1260	0.0014	1310	0.0002
1325	0.0013	1270	0.0018	1320	0.0014
1330	0.0013	1280	0.0019	1400	0.0049
1340	0.0015	1290	0.0019	1480	0.0061
1380	0.0020	1320	0.0023		
1400	0.0020	1340	0.0035		
1410	0.0022	1360	0.0039		
1420	0.0036	1380	0.0045		
		1400	0.0049		

Beginn der Absorption bei 1310°; 1300°; 1240°; 1270°; 1295°; 1310°. Die Rk.-Temp. ist also bei der B.-Temp. verhältnismäßig gering und steigt mit wachsender Temp. schnell an. Es läßt sich mit Sicherheit voraussehen, daß bei wesentlich höheren Tempp. eine sehr viel schnellere B. von Nitrid erfolgen würde. Mit elektrischen Öfen angestellte Verss. lieferten allerdings fast nur negative Ergebnisse, was aber der mangelhaften Apparatur zuzuschreiben ist. Im Moissan-Ofen wurden hauptsächlich weiße und braune Sublimate erhalten, die frei von Nitrid und Cyan waren; ebenso Einw. des N auf ein Gemenge von SiO_2 und C. Beim Erhitzen eines Kohle-Quarzgemisches im elektrischen Lichtbogen [Apparatur im Original] entstanden Prodd., die mit Alkalihydroxyd wenigstens etwas NH_3 entwickelten. [Besondere Beachtung verdienen die von A. Lesmüller aufgenommenen Mikrophotogramme der Prodd. im Original. Weitere Mitteilungen bei Si_2N_3, SiN und Si_3N_4.] L. Weiss u. Th. Engelhardt (*Z. anorg. Chem.* **65**, (1910) 38).

Zu S. 116, Z. 15 v. o. — Einfluß des Si auf reines Gußeisen: Hague u. Turner (*J. Iron Steel Inst.* **1910**; *Metall.* **8**, (1911) 118; *C.-B.* **1911** I, 1330). Einfluß von Si auf die maximale Löslichkeit von Eisenkarbid in γ-Eisen: Schols (*Metall.* **7**, 644; *C.-B.* **1910** II, 1959). [Vgl. a. S. 118, erster Absatz].

F. Atomgewicht, Wertigkeit, Stellung im periodischen System, Verbindungsformen. — Zu S. 116, Z. 17 v. u. — At.-Gew. für das Jahr 1911 28.3. Intern. Atomgew.-Kommission.

Zu S. 116, Z. 7 v. u. — Das Fehlen von Isomorphie zwischen Si und Si-C-Verbb. und die Ähnlichkeit der morphotropischen Wrkg. des Si mit der zweiwertiger Elemente führen Balow u. Pope (*J. Chem. Soc.* **93**, 1554; *C.-B.* **1908** II, 1146) zu der Annahme, daß C allein fundamental vierwertig sei, während dem Si fundamentale Zweiwertigkeit zukomme. Diese morphotropische Verschiedenheit wird durch Unterss. bestätigt, die, um möglichst sicher zu kristallographisch vergleichbaren Resultaten zu kommen, an Tribenzyl- und Triphenylderivaten des Silicols und Carbinols vorgenommen wurden, da diese nach Tschermak (*Miner. Mitt.* **22**, 393; *C.-B.* **1903** II, 1200) eine trigonale Symmetrie-Achse haben sollen. Jerusalem (*J. Chem. Soc.* **97**, (1910) 2190; *C.-B.* **1911** I, 136).

G. Verwendung des Siliciums und der Siliciumverbindungen. — In die entsprechenden Abschnitte ist auf S. 118 bis 120 einzufügen. — a) *Elementares Silicium.* — Zur Reduktion von Oxyden des Ti, Cr, W, Mo. Neumann (*St. u. Eisen* **28**, 356; *Z. Elektrochem.* **14**, 169; *C.-B.* **1908** I, 1501, 1669). Reines Si kann Al bei den „Thermit-Rkk." im allgemeinen nicht vertreten, nur in einem Gemisch mit CuO und PbO reagiert es vollständig, jedoch erheblich langsamer als der gewöhnliche Thermit. Goldschmidt (*Z. Elektrochem.* **14**, 558; *C.-B.* **1908** II, 1234). Zementierung der Siliciumstähle: Grenet (*Compt. rend.* **150**, 921; *C.-B.* **1910** I, 1995). [S. a. bei Fe in ds. Handb.]. Widerstandsmaterial für automatische Motoranlasser und Ausschalter für Hg-Dampf-Lampen. E. Thomson (*El. World* **1910** I, 409; *Elektrochem. Z.* **17**, (1910/11) 78).

a[1]) *Kolloides.* — Überführung in den kolloiden Zustand nach Kužel vgl. bei Titan [S. 1210]. Peptisation des koagulierten kolloiden Si und Verwendung des Prod. zu Glühfäden oder Geschossen wie bei Wolfram.

b) *Siliciumlegierungen.* — Si-Legierungen zu Glühfäden: Kužel (*D. R.-P.* 199961 (1906); *C.-B.* **1908** II, 361; *D. R.-P.* 204496 (1907); *C.-B.* **1909** I, 238). Hochprozentiges Ferrosilicium widersteht praktisch außer HFl jedem Säureangriff und dürfte einen guten Ersatz des Pt für Abdampfschalen bilden; doch ist es vorläufig noch zu spröde und zu leicht zerbrechlich. Lissner (*Österr. Chem. Ztg.* [2] **13**, 14; *C.-B.* **1910** I, 694). [S. a. unter Fe und Si in ds. Handb.]. — Metallsilicide oder -silicokarbide sind geeignet zur Herst. von Schleifsteinen, beim Gießen von Stahl, Frischen von Gußstahl, zur Herstellung widerstandsfähiger Stahlsorten für metallurgische und chemische Zwecke. L. E. Muller u. L. H. Baraduc (*D. R.-P.* 210216 (1906); *C.-B.* **1909** II, 158).

c) *Siliciummonoxyd.* — Als Schleifmittel zum Pulvern von Metallen. Herrmann (*Elektrochem. Z.* **17**, 190, 220, 250, 279; *C.-B.* **1911** I, 1405). Als Farbstoff; zur Herst. von Schleifrädern, namentlich zum Polieren von Metallen. H. N. Potter (*D. R.-P.* 189833 (1905); *C.-B.* **1907** II, 1952).

d) *Siliciumdioxyd.* — Standardlängenmaß aus geschm. Quarz. G. W. C. Kaye (*Proc. Roy. Soc.* [A] **85**, 430; *C.-B.* **1911** II, 1189). Darst. von reinem SiO_2 zur Herstellung von säure- und feuerfesten Körpern. Schlossberg (*D. R.-P.* 216514 (1908); *C.-B.* **1910** I, 71). Verf. zum Zusammenschmelzen von durchsichtigen und undurchsichtigen Quarzglaskörpern. Siebert u. Kühn (*D. R.-P.* 237817 (1910); *C.-B.* **1911** II, 1085). Natürliche fein verteilte Kieselsäure zur Erzeugung brauchbarer Backsteine. Parr, Ernest u. Williams (*J. Ind. Eng. Chem.* **1**, (1909) 692; *C.-B.* **1910** I, 1300).

f) *Silikate.* β) *Erdalkali- und Erdsilikate.* — Synthese von Glasurmasse, Glas und anderen komplexen Silikaten. Cobb (*J. Soc. Chem. Ind.* **29**, 69, 250, 335, 399; *C.-B.* **1910** I, 2142). Fortschritte in der Zus. der Emailleglasuren. Eyer (*Chem. Ztg.* **32**, 516; *C.-B.* **1908** II, 208). Zu Zement. Zulkowski (*St. u. Eisen* **28**, 690; *C.-B.* **1908** II, 107). Durch Elektrolyse wss. Lsgg. gewonnene Si enthaltende wl. Salze oder salzartige Verbb. der Schwermetalle für Gläser, Glasflüsse, Glasuren, Farbstoffe. Huick (*D. R.-P.* 229249 (1908); *C.-B.* **1911** I, 108). Verarbeitung der Feldspatgesteine auf K-Verbb. Cushman u. Hubbard (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 779; *C.-B.* **1908** II, 208).

g) *Carborundum.* — Für elektrische Heizkörper. Bölling (*D. R.-P.* 204123 (1907); *C.-B.* **1908** II, 1792). Als Heiz- und Leuchtkörper. Parker-Clark Electric Co. (*D. R.-P.* 221893 (1909); *C.-B.* **1910** I, 1907).

h[1]) *Silundum.* — Material für einen kleinen elektrischen Ofen für Demonstrationszwecke. Rupp u. Rotter (*Z. physik.-chem. Unterr.* **23**, 172; *C.-B.* **1910** II, 430).

i) *Silicofluorwasserstoffsäure.* — Diese (oder l. Silicofluoride) zur Abscheidung und Trennung des Th von den Cerit- und Yttererden. Rosenheim, Meyer u. Koppel (*D. R.-P.* 214886 (1908); *C.-B.* **1909** II, 1603). [S. a. ds. Handb. VI.] Zur Darst. l. Stärke. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. (*D. R.-P.* 214224 (1908); *C.-B.* **1909** II, 1399). Zur Reinigung von Zuckersäften und Abläufen. Soc. civile des brevets du docteur Albert Schoonjans (*D. R.-P.* 213126 (1907); *C.-B.* **1909** II, 1028). Zur Reinigung von Rübensäften. Čech (*Österr.-ung. Z. Zucker-Ind.* **37**, 609; *C.-B.* **1909** I, 109). Chromatophilie natürlicher und künstlicher Silikate. Hundeshagen (*Z. angew. Chem.* **21**, (1908) 2405, 2454; *C.-B.* **1909** I, 463).

H. Nachweis, Bestimmung und Trennung des Siliciums. IV. *Trennung.* c) *Trennung des Siliciumdioxyds von* ..... — In diesen Abschnitt auf S. 121 ist entsprechend einzufügen:

Von Kohlenstoff: E. Britzke (*Chem. Ztg.* **33**, 1098; *C.-B.* **1909** II, 1821).

Von Wolframsäure: E. Defacqz (*Compt. rend.* **146**, 1319; *Bull. soc. chim.* [4] **3**, 892; *C.-B.* **1908** II, 445). P. Nicolardot (*Compt. rend.* **147**, 795; *C.-B.* **1908** II, 2037).

Von Tantal und Niob: W. E. von John (*Chem. N.* **100**, 154; *C.-B.* **1909** II, 2040). [S. a. ds. Handb. VI.]

V. *Spezielle Untersuchungsmethoden.* a) *Bestimmung des Siliciums.* — Hierfür lies auf Z. 1 im dritten Absatz auf S. 122. — *Bestimmung des Silicums in Metallen und Siliciden. Im elementaren Silicium:*

Zu S. 122, Abschnitt V, a). — *Im Eisen, Stahl, Ferrosilicium, Siliciumspiegel:* In hochprozentigem Ferrosilicium. Preuss (*Z. angew. Chem.* **23**, 301; *St. u. Eisen* **30**, 459; *C.-B.* **1910** I, 1182; 1550). Neumann (*Z. angew. Chem.* **23**, 690; *C.-B.* **1910** I, 1850). In graphitreichen Sorten von Roheisen. C. Reichard (*Pharm. C.-H.* **52**, 939; *C.-B.* **1911** II, 1178). In Stahl. Zinberg (*St. u. Eisen* **28**, (1908) 1819; *C.-B.* **1909** I, 318). Lehalleur (*Monit. scient.* [4] **23**, I, 263; *C.-B.* **1909** I, 1505). In Si-reichen Ferrotitanlegierungen. W. Trautmann (*Z. angew. Chem.* **24**, 877; *C.-B.* **1911** II, 303). In V und Mo und deren Eisenlegierungen. Trautmann (*Z. angew. Chem.* **24**, 635; *C.-B.* **1911** I, 1527).

Im technischen Silicium, Carborundum und Siloxikon: Analyse des technischen Si. Weiss u. Engelhardt (*Z. anorg. Chem.* **65**, (1910) 38). Best. im Carborundum. Parr (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 764; *C.-B.* **1908** II, 198). Best. von Carborundum in Kokstiegelscherben. Wdowiszewski (*Chem. Ztg.* **34**, (1910) 1209; *C.-B.* **1911** I, 96).

b) *Untersuchung der Silikate.* — Zu S. 123, hinter den Schluß des ersten Absatzes und dann entsprechend:

Mikrochemische Unters. Canaval (*Z. prakt. Geol.* **18**, (1910) 460; *C.-B.* **1911** I, 756). Fehlerquellen bei der Best. des Wassergehalts der Zeolithe. Thugutt (*C.-B. Miner.* **1909**, 677; *C.-B.* **1910** I, 200).

Alkali-Best. in Silikaten nach der Methode von J. L. Smith (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **1**, (1871) 269): Döring (*Z. anal. Chem.* **49**, 158; *C.-B.* **1910** I, 1550). Starck (*Z. anal. Chem.* **48**, 415; *C.-B.* **1909** II, 750). Autenrieth (*C.-B. Miner.* **1908**, 513; *C.-B.* **1908** II, 1125).

Titration des FeO in Silikaten. Dittrich (*Ber.* **44**, 990; *C.-B.* **1911** I, 1655). Titration des FeO und Best. der Borsäure. Fromme (*Miner. Mitt.* [2] **28**, 329; *C.-B.* **1910** I, 201).

Analyse der Thone. Bollenbach (*Chem. Ind.* **31**, 445; *C.-B.* **1908** II, 638). Best. von hydratischer Kieselsäure in Thonen. F. K. Pence (*Trans. Am. Ceram. Soc.* **12**, 40; *C.-B.* **1911** II, 160). Die technische Kontrolle der Kolloidsubstanz in Thonen; Best. des Gehalts an l. Salzen in Thonen. H. E. Ashley (*Trans. Am. Ceram. Soc.* **12**, 768; *Sprechsaal* **44**, 439; *C.-B.* **1911** II, 991).

Best. von SiO_2 in Portlandzement. Reibling u. Salinger (*Philippine J. Sc.* **3**, 137; *C.-B.* **1908** II, 2038).

c) *Bestimmung des Siliciumdioxyds.* — In diesen Abschnitt ist auf S. 123 entsprechend einzufügen. — Abscheiden und Best. von SiO_2 in Mineralien durch CCl_4-Dämpfe. Camboulives (*Compt. rend.* **150**, 221; *C.-B.* **1910** I, 990). [Vgl. a bei SiO_2 und Silikaten]. — Best. von gebundener SiO_2 im Zirkoniumsilikat. E. Wedekind (*Ber.* **44**, 1753; *C.-B.* **1911** II, 513). — Best. im Acetylen. Fränkel (*J. Gasbel.* **51**, 431; *Z. Calciumcarbidf.* **12**, Nr. 4; *C.-B.* **1908** II, 643). — Cl-Best. in kolloidem SiO_2. Zsigmondy u. Heyer (*Z. anorg. Chem.* **68**, 169; *C.-B.* **1910** II, 1522).

Auf S. 123 ist hinter d) einzufügen:

d[1]) *In Siliciumnitriden:* Weiss u. Engelhardt (*Z. anorg. Chem.* **65**, (1910) 38).

f) *Analyse von Silicofluorwasserstoffsäure und Siliciumfluorid.* — Zu S. 124, letzte Zeile des ersten Absatzes. — Maßanalyse von Natriumsilicofluorid. Grünwald (*Österr. Chem.-Ztg.* [2] **11**, 271; *C.-B.* **1908** II, 1644); Drawe (*Chem.-Ztg.* **33**, 616; *C.-B.* **1909** II, 316); Schucht (*Chem.-Ztg.* **33**, 641; *C.-B.* **1909** II, 474).

Auf S. 124 ist vor Silicium und Wasserstoff einzufügen:

J. Metallsilicide. *Allgemeines.* — 1. Aus Si und Metall. So bei K(?), Li, Mg, Be, Al, Cr, Mn, Sb, Sn, Ni, Co, Cu [s. ds. Handb. III, **1**, 219, 225, 253, 260, 261, 699; III, **2**, 387, 844; IV, **1**, 372; V, **1**, 147, 545, 1173]. — 2. Aus Si und elektrolytisch abgeschiedenem Metall. So bei Ba, Sr, Ca, Mg [ds. Handb. III, **1**, 237, 240, 242, 253]. — 3. Aus Si und Metalloxyd. So bei Ca, Ti, Cr, W, Mo, V, Mn, Cu [ds. Handb. III, **1**, 242, 309, 699, 853, 1035; III, **2**, 176, 387; V, **1**, 1173]. — 4. Aus Si und Metallhalogenid. So bei Ti [ds. Handb. III, **1**, 309]. — 5. Aus Si und einer Metalllegierung. So bei Cr [ds. Handb. III, **1**, 699]. — 6. Aus einem anderen Metallsilicid (meist des Cu) und dem Metall, dessen Silicid dargestellt werden soll. So bei W, Mo, Mn, Co, Cu (Eisensilicid) (ds. Handb. III, **1**, 854, 1035; III, **2**, 387; V, **1**, 545, 1173]. — 7. Aus einem Tripelsilicid durch Säure. So bei As [ds. Handb. III, **2**, 586]. — 8. Aus SiO_2 und Metalloxyd durch C. So bei Ba, Sr, Al, Cr, Mn, Ni, Cu [ds. Handb. III, **1**, 237, 240, 699; III, **2**, 386; V, **1**, 147, 1173]. — 9. Aus SiO_2 und Metall, wie bei Ni [ds. Handb. V, **1**, 147], oder Metalloxyd durch Al, meist aluminothermisch. So bei Ti, Cr, W, Mo, U, Mn, Cu [ds. Handb. III, **1**, 309, 699, 854, 1035, 1193; III, **2**, 387; V, **1**, 1174]. — 10. Aus SiO_2 und Metalloxyd durch CaC_2. So bei Mo [ds. Handb. III, **1**, 1035]. — 11. Aus SiO_2 und Metallhalogenid durch Reduktion (z. B. mit Na). So bei Mn [ds. Handb. III, **2**, 386]. — 12. Aus Silikaten, die reduziert werden, und Metall. So bei Cu [ds. Handb. V, **1**, 1174]. — 13. Aus $SiCl_4$ und Metall. So bei Cr, Co, Cu [ds. Handb. III, **1**, 699; V, **1**, 545, 1174]. — 14. Aus Alkalisilicofluoriden, die bei Ggw. von Metall oder Metallhalogeniden reduziert werden. So bei Mg, Al, Mn, Cu [ds. Handb. III, **1**, 253, 261; III, **2**, 386; V. **1**, 1174]. — 15. Aus Siliciumcarbid und Metalloxyd. Man erhält Legierungen MSi zwischen 800° und 1370°, zuweilen unter dem Schmp. der Silicide, aus 1 Mol. MO und 1 Mol. SiC, wobei bis 99% des Si ausgenutzt werden können. Höhere Oxyde müssen durch C, in gleichzeitiger Rk., in die niederen übergeführt werden. Legierungen M_2Si entstehen aus 2 Mol. MO und so viel C, daß ein Mol. MO zu Metall reduziert werden kann, weniger leicht als MSi und im allgemeinen unter schlechterer Ausnutzung des Si. Bei Oxyden solcher Metalle, wie Sn und Pb, die keine Silicide bilden können, werden Si und C oxydiert. Am leichtesten geben ein Silicid die Oxyde des Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu. Bei Cu werden höchstens 12% Si aufgenommen. Die Rk. bei Cr_2O_3 ist schwieriger als bei den anderen Oxyden und gibt immer als Nebenprod. Chromcarbid; der Gehalt an Si scheint ohne Einfluß zu sein auf den gleichzeitigen an C, unähnlich den Verhältnissen bei Fe; ist Cr_2O_3 stark eisenhaltig, so geht fast sämtliches Si an Fe, der größte Teil des C an Cr; der Gehalt an Si hängt hauptsächlich von dem Grade der Erhitzung ab. Bei anderen Metallen wie Cr bleibt sehr wenig C in der Legierung; so höchstens 0.05% beim Kupfersilicid, 0.29% beim Eisensilicid, 0.55% beim Nickelsilicid und 0.65% beim Mangansilicid. Bei etwa 1700° beginnt CaO auf SiC zu reagieren, während die Oxyde des Mg, Al, Ti, W, Mo noch nicht wirken. L. Baraduc-Muller (*Rev. Mét.* **7**, (1910) 825). [Über Darst. der einzelnen Silicide nach diesem Verf. und ihre Eigenschaften siehe weiter unten und in den anderen Teilen dieses Handbuches.] — Hönigschmidt (*Österr. Chem. Ztg.* [2] **12**, 5; *C.-B.* **1909** I, 902) bespricht Darst., Eigenschaften, Verwertung von Siliciden der verschiedenen Metallgruppen und ihr V. in metallurgischen Prodd.

Silicium und Wasserstoff.

A. *Gasförmige Siliciumhydride.* — So lies auf S. 124 und füge dann ein. — a) Si_2H_6. *Silicoäthan.* — Kondensiert man die durch Einw. von HCl auf Magnesiumsilicid entstehenden Gase in fl. Luft und erwärmt das fest gewordene Prod. wieder auf normale Temp., so erhält man ein Gas, das sich durch wiederholtes Abkühlen und Fraktionieren in reinen, nicht selbstentzündlichen SiH_4 und ein an der Luft detonierendes Gas trennen läßt. Erneutes Fraktionieren des letzteren liefert Verb. A, a) und eine geringe Menge einer farblosen Fl. [vgl. Si_2H_4]. — DD. 2.18. Kp. nahe bei —7°. Das von Moissan u. Smiles [vgl. S. 126] beschriebene fl. Prod., DD. 2.37, Kp. etwa 52°, dürfte mit einem anderen fl. Hydrid verunreinigt gewesen sein. KOH liefert K_2SiO_3 unter Entw. von H nach $Si_2H_6 + 4KOH + 2H_2O = 2K_2SiO_3 + 7H_2$. Wenn es auch bisher nicht gelungen ist, Si_2H_6 nicht selbstentzündlich zu erhalten, so zeigten doch die verschiedenen Proben derartige Unterschiede beim Verbrennen, daß auf die Ggw. wechselnder Mengen selbstentzündlicher Verunreinigungen geschlossen werden darf. Lebeau (*Compt. rend.* **148**, 43; *Bull. soc. chim.* [4] **5**, 89; *C.-B.* **1909** I, 623, 989).

b) SiH_4. *Siliciumwasserstoff.* α) *Bildung.* — Zu S. 124, Schluß von Abschnitt A, a). — 7. Durch Erhitzen eines äquimol. Gemisches von wasserfreiem Natriumformiat und amorphem Si im Graphitrohr auf 1300° oder besser durch Auflösen von 2 T. amorphem Si in 60 T. Al im hessischen Tiegel bei 750° und Hinzufügen von 20 T. frisch geschm. Natriumformiat. Es entweicht hauptsächlich H, aber auch selbstentzündlicher Siliciumwasserstoff in wechselnden Mengen, die von der Schnelligkeit der Abkühlung abhängen. Vournasos (*Ber.* **43**, 2272; *C.-B.* **1910** II, 1123).

B. *Flüssige Siliciumhydride.* — Auf S. 126 ist vor der Formel auf Z. 1 des Abschnitts B. einzufügen:

a) Si_2H_4(?). *Silicoäthylen.* — Diese Zus. hat sehr wahrscheinlich das fl. Prod., das man beim Fraktionieren der aus Magnesiumsilicid und HCl entstandenen Siliciumwasserstoffe in geringer Menge gewinnt. [Vgl. bei Si_2H_6 (S. 1250)]. — Selbstentzündlich. Kp. oberhalb 60°. Verbrennt in Berührung mit O unter heftiger Explosion mit stark leuchtender Flamme. Lebeau.

b) Si_2H_6. *Siliciumwasserstoff.* — Nun folgen die Angaben unter B. auf S. 126 bis 127.

Silicium und Sauerstoff.

Auf S. 127 lies statt I. Siliciummonoxyd:

I. Siliciumsuboxyde. A. Si_3O_2. — Analog dem von Diels entdeckten C_3O_2. — Sind die grauschwarzen Blättchen, die bei der Zers. des Silicons [vgl. S. 130] in der Luftleere zurückbleiben und von Wöhler (*Ann.* **127**, (1863) 255) als ein Gemisch von SiO_2 mit amorphem Si angesehen wurden. Der Wöhlerschen Auffassung widerspricht die leichte Löslichkeit in HFl. [Widerlegung von Einwänden im Original]. — Cl und HCl wirken bei etwa 400° unter Erglühen ein. Es verflüchtigen sich erhebliche Mengen $SiCl_4$ (und $FeCl_3$) unter Hinterlassung von ganz weißem SiO_2. Hönigschmid (*Monatsh.* **30**, 509; *C.-B.* **1909** II, 1308).

	Berechnet	Hönigschmid Gefunden				
SiO_2	52.0	42.6	40.3	42.3	44.4	
Si	72.77	72.6	72.7	72.5	72.7	73.2

Die zu niedrigen Werte für SiO_2 können durch teilweise Verflüchtigung des Suboxyds [Aufschluß im Cl-Strom] in Form von Siliciumoxychlorid verursacht sein. Hönigschmid.

B. SiO. *Siliciummonoxyd.* — Nun folgen die Angaben unter Abschnitt I. auf S. 127 und folgende Ergänzungen. — Die Rk.-Masse bedeckt nur gerade den Erhitzungswiderstand, sodaß der mit inertem Gas erfüllte obere Teil des elektrischen Ofens frei bleibt und als Kondensations-Raum dienen kann. — Außerordentlich voluminöses braunes Pulver, zuweilen glasförmig. D. 2.24. Hart, die glasförmige Modifikation derart, daß sie Glas ritzt. Schlechtester mineralischer Wärmeleiter. Wird leichter von Röntgenstrahlen durchdrungen als SiO_2. Verbrennt beim Erhitzen im O-Strom. Viel weniger l. in HFl, leichter l. in Alkalihydroxyd-Lsg. als Siliciumdioxyd. H. N. Potter (*D. R.-P.* 189833 (1905); *C.-B.* **1907** II, 1952).

C. Si_3O_4. — Bei der Zers. des Leucons in der Luftleere. — Scheinbar kristallinische Blättchen. Gelbbraun. Ll. in HFl und KOH unter Entw. von H. — Gef. 55.0 u. 55.3% Si (ber. 57.4). Hönigschmid.

II. Siliciumoxydhydride. a) *Silicoameisensäureanhydrid.* $H_2Si_2O_3$. — Zu S. 128, Ende des ersten Absatzes. — Man bringt kompaktes reines gelbes SiS in kleinen Stücken mit eisgekühltem luftfreien W. in H-Atm. zusammen, wäscht mit k. W., A. und Ae. Es bildet sich nach $SiS + 2H_2O = H.SiOOH + H_2S$ Silicoameisensäure, die sich nachträglich anhydrisiert. L. Cambi (*Atti dei Linc.* [5] **20** I, 434; *C.-B.* **1911** II, 263).

Zum dritten Absatz auf S. 128. — Spaltet sich in der Leere bei etwa 400° in H und in freies Si enthaltendes SiO_2. Verbrennt beim Erhitzen an der Luft zu SiO_2. Wirkt stark reduzierend. W. oxydiert bei gewöhnlicher Temp. unter Entw. von H. Alkalien greifen leicht an; schon NH_3 verwandelt unter Entw. von H in SiO_2. Cambi.

Zum vorletzten Absatz auf S. 128. — Gef. 1.86% H, 53.36 Si (ber. 1.88, 53.18). Cambi.

E. *Silicone.* a) $H_3Si_3O_2$. — So lies auf S. 130 statt „$H_4Si_4O_3$“, der älteren Formel. Die Angaben auf S. 130 unter E. sind durch folgendes zu ergänzen. — Darst. im wesentlichen nach Wöhlers Vorschrift. — Dunkelgelbe Blättchen, pseudomorph nach den Kristallen des Calciumsilicids, von lebhaftem Glanz. D. jedenfalls etwas geringer als bei Si. Durch Einw. des Tageslichts Entfärbung, im Sonnenlicht in wenigen Minuten. Die Farbenänderung ist von Sauerstoff-Absorption begleitet. Hönigschmid. Licht und Wärme zers. zu Leucon. Donath u. Lissner (*Österr. Z. Berg.-Hüttenw.* **57**, 611; *C.-B.* **1909** II, 1707). — Spaltet in der Luftleere oder beim Erhitzen im H-Strom H ab und wird grauschwarz. Verpufft beim Erhitzen an der Luft unter lebhaftem Funkensprühen und Hinterlassung eines braunen Rückstandes. W. entwickelt H unter vollständiger Entfärbung, Hönigschmid; unter Reduktion zu Leucon. Donath u. Lissner. Die Rk. verläuft langsam im Dunkeln, schneller im direkten Sonnenlicht, doch dauert sie auch da mehrere Tage an. Wird im trocknen Cl weit unter Rotglut mit heftiger Explosion zers. Hönigschmid. Unl. in W., A., $SiCl_4$, PCl_3, CS_2. Donath u. Lissner. — Verd. Mineralsäuren reagieren ähnlich wie Wasser. Hönigschmid. Säuren, außer HFl, und Halogene wirken nicht. Donath u. Lissner. Rauchende HNO_3 oxydiert in äußerst heftiger Rk. unter Entzündung. Wird es in W. suspendiert und dann mit konz. HNO_3 überschichtet, so setzt allmählich eine unter Entw. von Stickoxyden verlaufende Oxydation zu SiO_2 ein, die bald sehr lebhaft wird und von großer Erwärmung begleitet ist. Konz. H_2SO_4 verändert nicht. Hönigschmid. Wird durch längere Berührung mit HFl weiß. S. Tamaru (*Z. anorg. Chem.* **62**, 81; *C.-B.* **1909** I, 1689). Konz. HCl zers. nur äußerst langsam. Wss. Alkalihydroxyde und -karbonate, NH_3 und Pyridin zers. unter

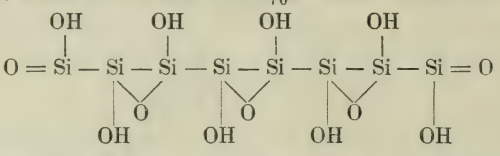
lebhafter Entw. von H nach $H_3Si_3O_2 + 6KOH + H_2O = 3K_2SiO_3 + 11H$ (gef. 9.94, 9.97, 10.0% H; ber. 9.4). In den Alkalilaugen löst es sich dabei auf, in NH_3 und Pyridin wird es zu Kieselsäure oxydiert. $K_2Cr_2O_7$ und $KMnO_4$ in wss. Lsg. werden nicht reduziert. Aus Metallsalz-Lsgg. (namentlich des Cu, Hg, Ag, Au und Pt) werden die Metalle abgeschieden. Hönigschmid.

	Berechnet	Hönigschmid Gefunden			
H	2.56	2.62	2.67	2.65	2.74
Si	70.7	70.6	70.8	70.5	70.7

Enthält neben gebundenem Si und H noch freies Si, Fe als Silicid und geringe Mengen Arsen. O ist integrierender Bestandteil, da es ohne Zutritt des letzteren von außen z. T. zu SiO_2 oxydiert werden kann. Hönigschmid.

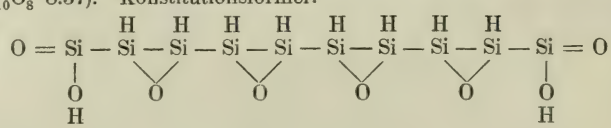
Auf S. 130 ist vor Abschnitt F. einzufügen:

b) $H_8Si_8O_{13}$ (oder $H_7Si_8O_{13}$?). — Wie $H_{10}Si_{10}O_8$ unter Anwendung von $Ca_{11}Si_{10}$. Daraus bei gewöhnlicher Temp. getrocknet 66.98%, bei 120° getrocknet 59.25%. — Verlust beim Trocknen 7.73%. Konstitutionsformel:



R. Formhals (*Über die Calciumsilicide und deren Aufnahmefähigk. für N, Dissert., Darmstadt* **1909**, 22); Kolb (*Z. anorg. Chem.* **64**, (1909) 342).

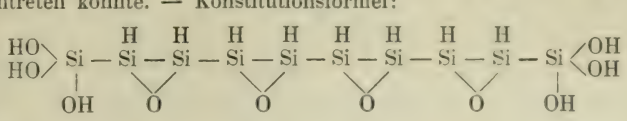
c) $H_{10}Si_{10}O_8$ (oder $H_{12}Si_{10}O_8$?). — Eine abgewogene Menge von pulverisiertem Ca_6Si_{10} wird im Erlenmeyer-Kolben im CO_2-Strom (um B. von SiO_2 zu verhindern) mit konz. HCl kurz aufgekocht. Abkühlen, Verdünnen mit W., Filtrieren in einen gewogenen Goochtiegel, Waschen mit k. HCl enthaltendem W., Trocknen mit A. und Ae., Wägen. Das so erhaltene Silicon, wahrscheinlich $H_{14}Si_{10}O_{10}$, verliert bei 120° im CO_2-Strome 74% H_2O = 2 Mol. Man erhält aus Ca_6Si_{10} 85.84% bei gewöhnlicher Temp. getrockneten, 79.50% bei 120° getrockneten Silicons. — Orangegelb bis hellgelb. Kristallinisch. Unl. Wird leicht zers. Zerfällt schon im Licht unter B. von weißem Leucon. — Ziemlich beständig bei Ggw. von H^+-Ionen. OH^--Ionen gegenüber sehr empfindlich. Daher von Säuren kaum angegriffen, aber leicht zerstört durch Kochen mit W., NaOH, Alkalikarbonat usw. In der Kälte keine vollständige Zers.; mit NH_3 selbst beim Kochen nicht. Es bildet sich hier neben SiO_2 ein rotbrauner Körper, der beim Kochen mit NaOH noch H abspaltet. — Beim Kochen mit NaOH werden bei 760 mm und 0° 7.77% H erhalten (ber. für $H_{10}Si_{10}O_8$ 8.11, für $H_{12}Si_{10}O_8$ 8.57). Konstitutionsformel:



Formhals; Kolb.

	Berechnet für $H_{10}Si_{10}O_8$	$H_{12}Si_{10}O_8$	Formhals; Kolb
H	2.38	2.86	2.81
Si	67.28	66.96	66.83
O	30.34	30.18	
	100.00	100.00	

d) $H_{14}Si_{10}O_{10}$. — B. siehe unter c). — In dem Silicon werden H und O sich nicht vollständig in Form von Hydroxylgruppen vorfinden, da dann eine leichtere Anhydrisierung eintreten könnte. — Konstitutionsformel:



Formhals; Kolb.

e) $H_6Si_{10}O_{13}$. — Aus $Ca_{11}N_{10}Si_{10}$ mit HCl nach $Ca_{11}N_{10}Si_{10} + 24H_2O = H_6Si_{10}O_{13} + 11CaO + 12H$. Diese Gleichung erfordert 1.40% H (gef. 1.06). — Schlammig, gelbgrün. Eine Konstitutionsformel ließ sich nicht ermitteln. — Gef. 1.15% H durch Verbrennung, 3.08 H volumetrisch, 57.0 Si (ber. 1.22, 4.06, 57.0). Formhals; Kolb.

F. *Leucon.* $H_3Si_3O_4$. — Die Formel ist wahrscheinlicher als $H_{10}Si_8O_{10}$ auf S. 130. — Auf S. 130 und 131 füge in den Abschnitt F. entsprechend ein. — Darst. nach Wöhler. — Spaltet beim Erhitzen in der Luftleere H ab unter Zurücklassung eines braungelben Prod. von noch immer kristallinischem Aussehen [vgl. Si_3O_4]. Verbrennt beim Erhitzen an der Luft und hinterläßt einen braunen Rückstand. L. in KOH unter Entw. von H. Scheidet Ag aus seinen Lsgg. in Form eines braunen Pulvers ab, um so mehr je länger die Einw. andauert, sodaß Leucon noch nicht das Endprod. der Oxydation des Silicons ist. Daher auch die abweichenden Analysenergebnisse. Hönigschmid.

	Berechnet	Hönigschmid Gefunden	
H	1.97	1.85	1.73
Si	55.9	54.2	54.2

III. Siliciumdioxyd und seine Hydrate. ***A. Vorkommen, Bildung, Darstellung, Physikalische Eigenschaften.*** **I. SiO_2.** a) *Kristallisiertes Siliciumdioxyd.* α) *Natürliches.* — Zu S. 131, Abschnitt I, a, α). — Kommt augenscheinlich in 6 Phasen vor: α- und β-Quarz, α- und β-Tridymit, α- und β-Christobalit. F. E. Wright bei E. S. Shepherd u. G. A. Rankin (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **28**, 293; *C.-B.* **1909** II, 1791). Geometrisches zur Modifikationsänderung von α- in β-Quarz: Rinne u. Kolb (*C.-B. Miner.* **1911**, 65; *C.-B.* **1911** I, 919). Verhältnis zwischen Quarz, Chalcedon und Opal: Leitmeier (*C.-B. Miner.* **1908**, 632; *C.-B.* **1908** II, 1629). Allotrope Modifikation der Kieselsäure und ihre Bedeutung als Bestandteile der Eruptivgesteine: Johns (*Geol. Mag.* **3**, 118; *Z. Kryst.* **45**, 302; *C.-B.* **1908** II, 1065).

1. *Quarz.* a) *Kristallform.* — Zum letzten Absatz auf S. 131. — Tiefe Ätzungen auf Quarzkristallen durch HFl. Gonnard (*Bull. soc. franç. minér.* **33**, (1910) 338; *C.-B.* **1911** I, 1005).

d) *Thermische Eigenschaften.* — Auf S. 132 ist im Abschnitt d) vor α) einzufügen. — Isolierung langwelliger Wärmestrahlung durch Quarzlinsen. Rubens u. Wood (*Ber. Berl. Akad.* **1910**, 1122; *C.-B.* **1911** I, 457).

α) *Schmelzpunkt. Siedepunkt.* — Zu S. 132, letzte Zeile von Abschnitt d, α). — Gibt bei 1650° ohne dauernde Deformation Dämpfe von SiO_2 ab, beginnt zwischen 1702° und 1706° zu erweichen, wird teigig, aber in 10 Minuten nicht flüssig. L. Baraduc-Muller (*Rev. Mét.* **7**, (1910) 825).

δ) *Wärmeleitung.* — Zu S. 133, Abschnitt d, δ). — Thermischer Widerstand von krist. SiO_2 nach A. Eucken (*Ann. Phys.* [4] **34**, (1911) 217):

t°	373	273	195	83
parallel der Achse	30.7 × 1.51	×1.00	×0.694	×0.278
senkrecht zur Achse	57.8 × 1.30	×1.00	×0.719	×0.295

e) *Optisches.* — Auf S. 133 und 134 ist in Abschnitt e) entsprechend einzufügen. — Völlig klarer Quarz hat die Brechungsquotienten $\nu_0 = 1.5442$, $\nu_2 = 1.5534$. W. Schmidt (*Ann. Phys.* [4] **9**, (1902) 919; *Z. Kryst.* **39**, (1904) 419). — Dispersion im Ultrarot. F. Paschen (*Ann. Phys.* [4] **35**, 1005; *C.-B.* **1911** II, 1100). — Reflexion mit spektraler Zerlegung: E. F. Nichols (*Wied. Ann.* **60**, (1897) 401); H. Rosenthal (*Wied. Ann.* **68**, (1899) 783); W. W. Coblentz (*Carnegie Inst. of Washington* **5**, (1908) 36). Reflexion ultraroter Strahlen [Kurve im Original]: O. Reinkober (*Ann. Phys.* [4] **34**, 343; *C.-B.* **1911** I, 784). — Durchlässigkeit für Licht: E. G. Merritt (*Wied. Ann.* **55**, (1895) 49); J. Koenigsberger (*Wied. Ann.* **61**, (1897) 687); W. W. Coblentz (*Phys. Rev.* **23**, (1906) 135); E. F. Nichols (*Wied. Ann.* **60**, (1897) 401).

g) *Elektrisches.* — Auf S. 135 ist in Abschnitt g) entsprechend einzufügen. — Abweichungen der elektrischen Leitfähigkeit vom Ohmschen Gesetze. Schaposchnikoff (*J. russ. phys. Ges.* **42**, (1910) 376; *C.-B.* **1911** I, 529). Glimmlichterscheinung in einem evakuierten Quarzgefäß durch elektrostatische Induktion. Jervis-Smith (*Proc. Roy. Soc.* [A] **81**, 214; *C.-B.* **1908** II, 1872).

β) *Künstliches.* — Zu S. 136, Z. 11 von Abschnitt β). — Werden reine SiO_2-Schmelzen zu Kristallaggregaten abgekühlt, so haben sie den Brechungsindex 1.484, sind also Christobalit. [Weiteres im Original.] Wright. Shepherd u. Rankin.

Zu S. 136, Z. 5 v. u. und S. 137, Z. 6 v. o. — Statt D. lies $D.^{18}$.

Zu S. 137, Z. 8 v. o. — Geschm. Li_2WO_4 gibt viel spitzere Pyramiden von Quarz als Na_2WO_4. P. Hautefeuille (*Bull. soc. franç. minér.* **1**, (1878) 4).

Zu S. 137, Z. 19 bis 17 v. u. — Man erhitzt längere Zeit (14 oder 38 Stunden) ein Gemenge von gelatinöser Kieselsäure, gefälltem $Al(OH)_3$, KOH und W. in verschlossenen Röhren (aus Cu, die von solchen aus Stahl umgeben sind) nicht bis zur Dunkelrotglut. [Näheres über die Kristalle im Original]. C. Friedel u. E. Sarasin (*Bull. soc. franç. minér.* **2**, (1879) 114).

b) *Amorphes Siliciumdioxyd.* α) *Natürliches.* — Zu S. 139, Z. 4 des letzten Absatzes. — Amorpher Opal setzt sich in kryptokristallinische Kieselsäure und weiter in die immer stabilere Form um. Der aus dem Opal entstehende kryptokristallinische Quarz wird mit *Quarzitin* bezeichnet und darunter die Abarten mit faseriger Mikrostruktur, die gewöhnlich *Chalcedon* genannt werden, zusammengefaßt. S. Calderon (*Bol. Soc. esp. Hist. nat., November* **1908**; *Z. Kryst.* **49**, 300; *C.-B.* **1911** II, 300).

Zu S. 139, Z. 11 v. o. — Im südlichen Illinois finden sich ausgedehnte Ablagerungen fein verteilter Kieselsäure. Parr, Ernest u. Williams (*J. Ind. Eng. Chem.* **1**, (1909) 692; *C.-B.* **1910** I, 1300). — *Schaumopal*, opalisierte Kieselsäure von den Neubildungen am Virgunavulkan in Deutsch-Ostafrika, hat Härte 5.5, D. (S-frei) 5.5. — Gef. 82.25 (73.16)% SiO_2, 2.34 (3.59) TiO_2, 2.03 (3.99) Al_2O_3, 4.5 (9.30) S, 7.99 (—) H_2O, 0.53 (0.55) CaO, 0.21 (0.24) SO_3, 0.13 (0.01) Cl, Spur (1.29) MgO, Spur (7.23) Fe_2O_3. — (0.50) Na_2O. O. Hauser (*C.-B. Miner.* **1911**, 436; *C.-B.* **1911** II, 786).

β) *Künstliches. Technische Darstellung von geschm. SiO_2.* — Zum zweiten Absatz auf S. 140. — Schmelzen und Läutern von Quarz. Bolle u. Co. (*D. R.-P.* 204537 (1906); 204853 (1907); 204854 (1908); *C.-B.* **1909** I, 237, 608); Elektrische Schmelzöfen-Ges. (*D. R.-P.* 238164 (1910); *C.-B.* **1911** II, 1085). Herst. feuerfester Körper aus geglühtem Quarz und Wasserglas. Helmbach (*D. R.-P.* 200639 (1907); *C.-B.* **1908** II, 560). Herstellung von Quarzglas. Mehner (*D. R.-P.* 203712 (1905); *C.-B.* **1908** II, 1836). Fäden aus Quarz. Guthe (*Bull. Bur. Stand.* **1**, (1904) 101). Verhalten von geschm. SiO_2 bei hohen Tempp. (Widerstandsfähigkeit, Struktur, Ausdehnungskoeffizient von nichtglasigem, glasigem, atlasartigem und durchsichtigem Quarzglas). A. Blackie (*Chem. N.* **104**, 77, 86; *C.-B.* **1911** II, 935).

Wärmeleitfähigkeit. — Zu S. 140, Z. 8 v. u. — Leitet die Wärme bei 0° 7.5 mal, bei —190° 55 mal schlechter als Quarzkristall. Beim Schmp. dürften amorpher und kristallisierter Quarz ungefähr die gleiche Wärmeleitfähigkeit besitzen. [Kurve im Original.] A. Eucken (*Ann. Phys.* [4] **34**, (1911) 221). Wärmeleitfähigkeit von Quarzsand: Smoluchowsky (*Anz. Akad. Krakau* [A] **1910**, 129; *C.-B.* **1910** II, 1860).

Brechungsvermögen. — Zu S. 140, Z. 1 v. u. — Brechungsindices von Quarz und verglaster Kieselsäure: Gifford (*Proc. Roy. Soc.* [A] **84**, 193; *C.-B.* **1910** II, 1185). Hat (neben SiC) das bemerkenswerteste bisher beobachte Reflexionsspektrum, mit Selektivreflexions-Banden von so hohem Wert wie die Reflectivität der reinen Metalle. W. W. Coblentz (*J. Franklin Inst.* **170**, (1910) 188). Absorption und Reflexion ultraroter Strahlen: O. Reinkober (*Ann. Phys.* [4] **34**, 343; *C.-B.* **1911** I, 784).

II. Hydrate des Siliciumdioxyds. b) *Künstliche.* β) *Wassergehalt, Struktur, Konstitution der künstlich dargestellten Hydrate.* — Zu S. 144, Z. 5 v. u. im zweiten Absatz. — Grobe Pulver von Kali- und Natronwasserglas liefern mit verd. H_2SO_4 lockere Rückstände, die im wesentlichen aus SiO_2 mit 12% bis 13% W. bestehen. F. Mylius u. E. Groschuff (*Z. anorg. Chem.* **55**, 101; *C.-B.* **1907** II, 1274).

Zu S. 145, Z. 3 v. o. — Die Tschermak'schen „Verbb." dürften kaum chemische Individuen sein. [Ausführliche Begründung im Original.] Van Bemmelen (*Z. anorg. Chem.* **59**, (1908) 225; *C.-B.* **1909** I, 258). Tschermak (*Z. anorg. Chem.* **63**, 230; *C.-B.* **1909** II, 1035) verteidigt seine früheren Angaben in einer umfangreichen Arbeit gegen die Einwände von Le Chatelier u. van Bemmelen. Über die Tensionen und Entwässerungsgeschwindigkeiten pulvriger Kieselsäuren vgl. noch Tschermak (*Z. anorg. Chem.* **66**, 199; *C.-B.* **1910** I, 1487). S. a. Serra (*Atti dei Linc.* [5] **19** I, 202; *C.-B.* **1910** I, 1775).

Zu S. 145, Z. 9 v. o. — Um über die Existenz wirklicher Kieselsäurehydrate Aufschluß zu erlangen, wurde die bekannte Eigenschaft der Salzhydrate, bei einer gewissen Temp. die gleiche Dampfspannung wie reines W. zu zeigen und oberhalb dieser Temp. selbst in Ggw. von fl. W. nicht mehr beständig zu sein, benutzt, und gelatinöse, von HCl und NaCl möglichst befreite Kieselsäure 6 Stdn. im Rohr auf 320° erhitzt. Da gefällte Kieselsäure ihr W. unter Atmosphärendruck bereits bei 100° vollständig verliert, so sind ihre Hydrate, wenn sie existieren, sehr wenig beständig und müßten durch ein Erhitzen auf 320° unbedingt zers. werden. Der Vers. verlief indessen negativ; die Kieselsäuregallerte zeigte nach dem Erhitzen das gleiche Aussehen wie zuvor. Daraus ist zu schließen: Die Kieselsäure bildet keine Hydrate, ist in gefälltem Zustande lediglich äußerst fein verteilt und stellt einen in W. völlig unl. Körper dar. Metalle lassen sich durch gelatinöse Kieselsäure leicht polieren. Le Chatelier (*Compt. rend.* **147**, 660; *C.-B.* **1908** II, 1768).

Zu S. 145, Z. 24 v. o. — Das aus Thonen bei Ggw. von W. sich bildende Siliciumhydroxyd vermag zu absorbieren: kolloide Stoffe, kompliziert zusammengesetzte Farbstoffe, die Ionen CO_3'', HCO_3', B_4O_7'' vollständig, die PO_4'''-Ionen teilweise, ferner starke Gerüche, die analytisch nicht faßbar sind, und ungesättigte Kohlenwasserstoffe (Trennung von gesättigten). Sauerstoffhaltige Stoffe (W., A., Aceton usw.) werden von $Si(OH)_4$ aufgenommen, sauerstofffreie (wie Benzol, Toluol, CS_2), mit Ausnahme der ungesättigten Kohlenwasserstoffe, an der Diffusion verhindert. Ähnliches, wenn auch nicht so ausgesprochenes Verhalten wie die Thone zeigen die Talke. P. Rohland (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 28; *Z. anorg. Chem.* **56**, (1907) 46; **60**, (1908) 366; **65**, (1909) 108; **67**, (1910) 110; *Z. physiol. Chem.* **59**, (1909) 325).

Zu S. 145, Z. 22 v. u. — Auch nach mehrmonatigem Schütteln läßt sich bei Kieselsäuregel u. Mk. keine Kristallisationserscheinung nachweisen. C. Doelter (*van Bemmelen-Festschrift* **1910**, 232; *C.-B.* **1911** I, 1187).

Zu S. 146, Z. 16 v. o. — Eigenschaften des Kieselsäurehydrogels bei Entwässerung und Wiederbewässerung: Van Bemmelen (*Chem. Weekbl.* **6**, 63; *Z. anorg. Chem.* **62**, 1; *C.-B.* **1909** I, 1308). Dehydrationsreihen der natürlichen Kieselsäuregele: Doelter u. Cornu.

Zu S. 146, Z. 21 v. o. — Optische Untersuchung der von Stremme dargestellten Kieselsäuregele: Cornu (*Z. Chem. Ind. Koll.* **4**, 275; *C.-B.* **1909** II, 1154). Spannungsdoppelbrechung an Silikatgelen. Lazarevič (*Z. Chem. Ind. Koll.* **4**, 306; *C.-B.* **1909** II, 1158). — Einw. organischer Farbstoffe auf mineralische Kieselgallerte. Dittler (*Z. Chem. Ind. Koll.* **5**, 93; *C.-B.* **1909** II, 1159).

γ) *Kolloid gelöstes Siliciumdioxydhydrat (Kieselsäuresols).* — Auf S. 146 ist in den Abschnitt γ) vor 1. einzufügen. — Geschichte der kolloidalen Kieselsäure. Walden (*Z. Chem. Ind. Koll.* **6**, 233; *C.-B.* **1910** I, 2064).

2. *Darstellung der Sols.* — Zu S. 147, Ende des ersten Absatzes. — Stellt man reine kolloide Kieselsäure durch 2 Monate langes Dialysieren einer mit HCl versetzten Natriumsilikat-Lsg. her, so erscheint die nach dem Filtrieren klare Fl. in einem 6 m langen Rohr dunkelbraun, ein wenig rötlich; sie absorbiert vollständig die kurzen Lichtwellen. Beim Verd. mit optisch reinem W. nimmt sie gelbliche, gelbgrüne, bläulichgrüne und schließlich blaue Nuancen an, unter wachsender Ausdehnung des Spektrums gegen die Region der kurzen Wellen hin. W. Spring (*Arch. phys. nat.* [4] **25**, 217; *C.-B.* **1908** I, 1739).

Auf S. 147 ist vor dem letzten Absatz einzufügen. — β[1]) Die Hydrolyse des durch Dest. leicht zu reinigenden $SiCl_4$ mit folgender Dialyse des hydrolysierten Prod. bietet ein bequemes Mittel zur Darst. reinen Kieselsäurehydrosols und Kieselsäurehydrogels. — Man erhält völlig klare und haltbare Sols, wenn man den mit einem trocknen indifferenten Gas verd. Dampf von $SiCl_4$ durch Einleiten in W. unter Umrühren hydrolysiert. [Apparatur im Original.] Die klare Lsg. ist bis etwa 9% SiO_2 konzentrierbar, ohne daß sich Gel abscheidet. Das so gewonnene Kieselsäurehydrogel ist rückstandslos flüchtig mit HFl. E. Ebler u. M. Fellner (*Ber.* **44**, 1915; *C.-B.* **1911** II, 429).

γ) *Weitere Bildungsweisen kolloider Kieselsäure.* — Zu S. 148, Z. 6 v. o. — γ) Darst. des Hydrosols von H_2SiO_3 durch Peptisation mittels anorganischer Solbildner: Jordis (*Van Bemmelen-Festschrift*, 214 (August **1910**); *C.-B.* **1911** I, 1175).

3. *Übergang in den Gelzustand (Koagulation).* — Zu S. 148, Z. 5 v. u. — Ausfrieren von hydrosoler Kieselsäure: Lothermoser (*Ber.* **41**, (1908) 3976; *C.-B.* **1909** I, 3); Bruni (*Ber.* **42**, 563; *C.-B.* **1909** I, 895).

Zu S. 149, Z. 17 v. o. — Die Chloride sind aus der kolloiden SiO_2 verhältnismäßig leicht zu entfernen, schwierig andere Verunreinigungen, wie SO_3, Fe_2O_3, Al_2O_3. Die Ggw. der Verunreinigungen ist [vgl. dagegen Jordis (*Z. anorg. Chem.* **35**, 16; *C.-B.* **1903** I, 1292)] nicht zur Stabilität der kolloiden Kieselsäure erforderlich. Dagegen setzen schon sehr geringe Mengen Na_2SO_4 ihre Beständigkeit stark herab. Außerdem spielen Alterungserscheinungen [vgl. Mylius u. Grosshoff (*Ber.* **39**, (1906) 116)] eine große Rolle. Ferner beeinträchtigen aus den Membranen herrührende organische Stoffe oft die Haltbarkeit der Kieselsäure-Lsg. Zsigmondy u. Heyer (*Z. anorg. Chem.* **68**, 169; *C.-B.* **1910** II, 1522).

Zu S. 149, Z. 15 v. u. — Die B. der Gelatinen hängt von der Konz. der kolloiden Lsgg. ab; aus verd. Lsgg. fällen Elektrolyte Flocken, in konz. bilden sie Gallerten. Die Geschwindigkeit der Gelatinierung folgt den gleichen Gesetzen wie die Koagulation. N. Pappadà u. C. Sadowski (*Z. Chem. Ind. Koll.* **6**, 292; *C.-B.* **1910** II, 281).

Zu S. 149, Z. 12 v. u. — Dialyse der kolloiden Kieselsäure: Zsigmondy (*Z. anorg. Chem.* **68**, 169; *C.-B.* **1910** II, 1522; *Van Bemmelen-Festschrift*, 7 (April **1910**); *C.-B.* **1911** I, 1036). Natur präzipitierten Si-Kolloids mit $Fe(OH)_3$ bzw. $Al(OH)_3$ in fester Lösung: Foote, Scholes u. Langley (*J. Am. Chem. Soc.* **31**, 1020; *C.-B.* **1909** II, 1615).

4. *Wärmetönung bei der Gelbildung.* — Zum zweiten Absatz auf S. 150. — Messungen der Koagulationswärme kolloider Lsgg. von Kieselsäure: Doerinckel (*Z. anorg. Chem.* **66**, 20; *C.-B.* **1910** I, 1862).

7. *Elektrisches Verhalten.* — Zum vorletzten Absatz auf S. 150. — Elektrische Natur der kolloiden Kieselsäure-Lsgg.: Pappadà (*Gazz. chim. ital.* **38** II, 474; *C.-B.* **1908** II, 1971).

B. Chemisches Verhalten des Siliciumdioxyds und der Hydrate. — Zu S. 151, Z. 5 v. o. — *Verwitterung* und molekulare Umwandlung des Quarzes: S. Calderon (*Asoc. Esp. p. el Progr. de la Cienc. Congr. de Zaragoza* 24. X. **1908**; *Z. Kryst.* **49**, 299; *C.-B.* **1911** II, 300). Kieselflechten wirken an sich nicht auf Quarz, sondern nur durch die in der Nähe

des Flechtengewebes stattfindende vermehrte Abgabe von CO_2 und Sauerstoff. E. Bachmann (*Ber. d. Botan. Ges.* **29**, 261; *C.-B.* **1911** II, 982).

Zu den entsprechenden Abschnitten auf S. 151 und 152. — b) *Gegen Säuren.* Siehe Rohland auf S. 1255. H_3PO_4 greift Kieselsäure jenseits 300° unter B. von Silicylmetaphosphat [s. dieses S. (1275)] an. Hüttner (*Z. anorg. Chem.* **59**, 216; *C.-B.* **1908** II, 927).

c) *Gegen Salze.* — Einw. von Quarzpulver auf Nitratpulver. Patten (*J. Phys. Chem.* **14**, 612; *C.-B.* **1910** II, 1359).

d) *Gegen Gase und Dämpfe.* — Die Kieselsäure eines Porzellanrohres wird bei 800° bis 1100° von S oder CS_2 unter B. von SiS_2 angegriffen. Koref (*Z. anorg. Chem.* **66**, 73; *C.-B.* **1910** I, 1964). SiO_2 wird von den Dämpfen des CCl_4 nicht angegriffen. Camboulives (*Compt. rend.* **150**, 175; *C.-B.* **1910** I, 989). [Vgl. a. bei „Analytisches", S. 1248]. — SiO_2 wird beim Erhitzen in S_2Cl_2 nicht verändert. Roy D. Hall (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 1244). Ein Gemisch von Cl und SCl_2-Dampf wirkt auf gefällte Kieselsäure bis 525° praktisch nicht ein. F. Bourion (*Ann. Chim. Phys.* [8] **21**, (1910) 88). — Kolloide Kieselsäure übt keinen Einfluß auf die Absorption von CO_2 durch H_2O. Findlay u. Harby (*Z. Chem. Ind. Koll.* **3**, (1908) 169; *C.-B.* **1909** I, 258). — Wrkg. beim Schwefelsäure-Kontaktprozeß. L. Wöhler, W. Plüddemann u. P. Wöhler (*Z. physik. Chem.* **62**, 641; *C.-B.* **1908** II, 645). — Ameisensäure wird beim Erhitzen durch SiO_2 katalytisch in Formaldehyd, CO_2 und H_2O gespalten. P. Sabatier u. A. Mailhe (*Compt. rend.* **152**, 1212; *C.-B.* **1911** II, 16). Alkohole werden, je nach der Art der Kieselsäure und der Höhe und Dauer der Erhitzung, entweder ausschließlich in Kohlenwasserstoffe oder in Gemenge dieser mit H oder überwiegend in H überführt. [Einzelheiten a. a. O.] J. B. Senderens (*Compt. rend.* **146**, 125; *Bull. soc. chim.* [4] **3**, 197; *C.-B.* **1908** I, 1140). Tertiäre und sekundäre Alkohole werden durch SiO_2 bei 280° bzw. bei 300° katalytisch in je 2 Mol. ungesättigter Kohlenwasserstoffe gespalten. A. Kling (*Compt. rend.* **152**, 702; *C.-B.* **1911** I, 1271).

e) *Verhalten gegen Wasserstoff, Kohlenstoff, Metalle und andere Stoffe.* — Mischt man durch Pulverisieren und Kochen mit konz. HCl gereinigten weißen Sand im Verhältnis $SiO_2 : 2C$ innig mit Retortenkohle und erhitzt im luftverdünnten Raum elektrisch auf 1460° [Apparatur im Original], so beginnt bei etwa dieser Temp. die Reduktion, und es bildet sich ein wenig Sublimat. Der u. Mk. aus gelblichen Kristallen bestehende Rückstand wird von NaOH-Lsg. nicht angegriffen, außer einem Teil der an den äußeren k. Enden befindlichen M., die eine kurze Zeit lang kräftig aufschäumt, was die Ggw. von Si oder SiO, die verflüchtigt und der Carburierung entgangen sind, anzeigt. Der mittlere Teil hinterläßt nach dem Verbrennen in der Luft und mehrstündigem Ausziehen mit h. HFl viel grüngrauen Rückstand, der beim Erhitzen in Cl auf starke Rotglut erglüht und einen schwarzen Rückstand von C hinterläßt und durch längeres starkes Erhitzen einer kleinen Menge in Cl bei nicht völligem Ausschluß von O völlig verschwindet. Es handelt sich also offenbar um Siliciumcarbid oder -oxycarbid. H. C. Greenwood (*J. Chem. Soc.* **93**, (1908) 1492). — Über Einw. von Ca s. S. 1242 u. Si und Ca. — Bei einem Gemisch aus 4 T. Al und 3 T. SiO_2 konnte Rk. mittels Zündung durch BaO_2 und Mg in kaltem Zustande nicht bewirkt werden; nach Erhitzung auf Rotglut begann die Rk. und verbreitete sich mehr oder weniger schnell über die ganze M. Bei 8 T. Al und 3 T. SiO_2 und bei Benutzung einer Zündung von BaO_2 und Mg-Band begann die Rk. sogleich in der Kälte, falls Kieselgur und niedergeschlagenes SiO_2 benutzt wurden. Bei Anwendung von Silbersand mußte auf Rotglut erhitzt werden. In allen Fällen wurde Si erzeugt. [Vgl. die zahlenmäßigen Angaben im Original.] Weston u. Ellis (*Elektrochem. Z.* **16**, (1909) 101). — Gefällte und geglühte Kieselsäure dissoziiert die Verbb. saurer mit basischen organischen Farbstoffen. L. Pelet-Jolivet (*Compt. rend.* **145**, (1907) 1182; *Z. Chem. Ind. Koll.* **2**, 216; *C.-B.*

1908 I, 497). — Fixierung von organischen Farbstoffen: W. Suida (*Monatsh.* **25**, (1904) 1107; *C.-B.* **1905** I, 128; *Z. Farbenind.* **6**, (1907) 365; *C.-B.* **1908** I, 308). L. Pelet u. L. Grand (*Z. Chem. Ind. Koll.* **2**, 41; *C.-B.* **1907** II, 1028).

D. Verbindungen der Kieselsäure mit Basen (Silikate). — Zu S. 153, Z. 7 v. u. — Beitrag zur Thermochemie der Silikate. Dittler (*Z. anorg. Chem.* **69**, 273; *C.-B.* **1911** I, 790).

b) *Entstehung aus SiO_2 auf nassem Wege.* — Zu S. 154, Z. 7 von Abschnitt b). — Wohl definierte Verbb. bilden auf wss. Wege nur die Erdalkalimetasilikate und $Na_2SiO_3,8H_2O$. Eine direkte B. von Schwermetallsilikat aus Hydroxyd und Kieselsäure ist ausgeschlossen. Bei der Darst. durch doppelte Umsetzung kann man kein definiertes einfaches Prod. erwarten, sondern ein Gemisch aus den hydrolysierten Komponenten, wenig Silikat und kolloiden Verbb. E. Jordis (*J. prakt. Chem.* [2] **77**, 226; *C.-B.* **1908** I, 1366). Die Umsetzungen zwischen Na_2SiO_3 einerseits, $CuSO_4$, $FeSO_4$ und $FeCl_3$ andrerseits geben bei aeq. Mengen saure Fll., die SiO_2, erheblich namentlich bei $FeCl_3$, und wechselnde Mengen Metall, große bei $FeCl_3$, enthalten. Überschuß eines der Komponenten steigert die Menge der durch das Filter gehenden Anteile; sie wächst mit dem Überschuß nach beiden Seiten von einem Minimalwert aus. E. Jordis u. W. Hennis (*J. prakt. Chem.* [2] **77**, 238; *C.-B.* **1908** I, 1366). [Näheres bei den einzelnen Metallen.] Alkalisilikate vermögen Fe_2O_3, Al_2O_3, CaO und ähnliche Stoffe als Doppelsilikate zu lösen. Diese werden beim Verd. der Lsg. und beim Erwärmen unl. und fallen flockig aus. E. Jordis (*Z. anorg. Chem.* **58**, 98; *C.-B.* **1908** I, 2131).

c) *Synthese natürlich vorkommender kristallisierter Silikate.* — Zu Abschnitt 9. auf S. 158. — Künstliche gesteinbildende Silikate erhält man durch Erhitzen der amorphen Bestandteile im geschlossenen Stahlzylinder mit W. auf 300° bis 500° in kleinen, aber wohl ausgebildeten Kristallen. Dargestellt wurden Quarz, Orthoklas, Albit, Oligoklas, Kaliumfaujasit, Analcim, Kaliumnephelinhydrat, Andalusit, Prophyllit, Muskowit, Desmin, Cyrolith, Pektolith, Kaliumpektolith. Calciumaluminiumsilikate konnten nicht erhalten werden. E. Baur (*Z. Elektrochem.* **17**, 739; *C.-B.* **1911** II, 1263). In Silikatschmelzen geht schon wenige Grade oberhalb des Gleichgewichtspunktes, wo Kristalle und Schmelze nebeneinander beobachtet werden, die Umwandlung in die Glasphase vor sich, wenn die Substanz nur fein genug ist und lange genug erhitzt wird. Doch ist bei rascher Temp.-Steigerung kristallinischer Anorthit noch bei 1460° nachweisbar. E. Dittler (*Miner. Mitt.* [2] **29**, 506; *C.-B.* **1911** II, 70). Allgemeines über Gleichgewichte in Silikatschmelzen: C. Doelter (*Z. Elektrochem.* **17**, 795; *C.-B.* **1911** II, 1203).

d) *Ansichten über die Natur und Konstitution der Silikate.* — Zu S. 159, Z. 4 v. u. — Zu den Kieselsäuren von Tschermak vgl. van Bemmelen (*Arch. néerland.* [2] **14**. (1909) 222), zur Tschermakschen Methode der Darst. von Kieselsäuren Mügge (*C.-B. Miner.* **1908**, 325; *C.-B.* **1908** II, 287), van Bemmelen (*Chem. Weekbl.* **5**, 567; *C.-B.* **1908** II, 669). — Silikate mit verketteten Siliciumatomen: Manchot (*Ber.* **43**, 2603; *C.-B.* **1910** II, 1648). — Beitrag zur Theorie der Silikate: Singer (*Sprechsaal* **44**, 52; *C.-B.* **1911** I, 967).

Zu S. 160, Z. 13 v. u. — Über den Wassergehalt der Silikate vgl. a. F. Zambonini (*Atti Napoli* 14; *N. Jahrb. Miner.* **1910** I, 177; *C.-B.* **1910** I, 2030). [Siehe bei den einzelnen Verbb.]

e) *Kristallisationsfähigkeit der Silikate.* — Zu S. 161, Z. 6 von Abschnitt e). — Schraubenförmiger Bau bei Silikaten: Timofejeff (*C.-B. Miner.* **1911**, 227; *C.-B.* **1911** I, 1553). — Isomorphismus der Disilikate des Ca mit denen des Mangans. Ginsberg (*Z. anorg. Chem.* **59**, 346; *C.-B.* **1908** II, 1201). Isomorphe Reihen: V. Pöschl (*Miner. Mitt.* [2] **26**, 413; *C.-B.* **1908** I, 1946). — [S. a. unter h, β).]

f) *Wasserlöslichkeit der Silikate.* — Zu S. 161, Z. 2 v. u. im Abschnitt f). — Die Löslichkeit der Silikate des K, Rb, Na ist unbestimmt begrenzt. Dagegen hat jedes Lithiumsilikat einen bestimmten Sättigungsgrad; das Monosilikat ist weniger l. als die kieselsäurereicheren Verbb. J. M. Ordway (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **24**, (1907) 473; *C.-B.* **1908** I, 331).

g) *Verhalten der Lösungen von Alkalisilikaten.* γ) *Gegen Basen und Salze.* — Zu S. 165, Ende des ersten Absatzes. — Die physikalischen Eigenschaften sollen

durch geringe Mengen gelöster Chromate (auch CrO_3) verbessert werden. R. Ebermann (*D. R.-P.* 223417 (1907); *C.-B.* **1910** II. 354).

δ) *Gegen Alkohol und andere organische Substanzen.* — Zu S. 165, Z. 5 v. u. — Methylalkohol und Aceton geben Ndd., die nach dem Auspressen W., zum Teil absorbiert, zum Teil als Hydrat-W. enthalten. Ordway.

h) *Natürliche Silikate.* α) *Wasserverlust.* — Zu S. 166, Z. 1 von Abschnitt h. α). — Verwitterungsprozesse der Silikate. Glinka (*Travaux Soc. Naturalistes de St. Pétersbourg* **24**. livr. 5. 1; *Z. Kryst.* **46**, 283; *C.-B.* **1909** I. 1725). Verwitterung der Silikatgesteine: Stremme (*Landw. Jahrbb.* **40**, 325; *C.-B.* **1911** I. 1714). Dampfspannung wasserhaltiger Silikate und hydratischer Kieselsäuren. Löwenstein (*Z. anorg. Chem.* **63**, 69; *C.-B.* **1909** II. 952). — Verhalten einiger durch Verwitterung entstandener Aluminiumsilikatmineralien: R. van der Leeden (*C.-B. Miner.* **1911**, 139; *C.-B.* **1911** I. 1241).

β) *Thermisches.* — So lies auf S. 166 statt „β) *Schmelzbarkeit*" und füge dann auf S. 166 und 167 entsprechend ein. — Spezifische Wärmekapazität von Silikaten (Pseudowollastonit, Wollastonit, Orthoklas, Diopsid, Quarz, Orthoklasglas, weichem Röhrenglas) [Zahlenangaben siehe im Original]. White (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] **28**, 334; *C.-B.* **1909** II. 1789). Erstarrungskurven von Silikatschmelzen: Dittler (*Monatsh.* **29**, 1037; *C.-B.* **1908** II. 2032). Annähernde obere Ausscheidungs-Tempp. von Silikaten: Diopsid künstlich 1290° bis 1250°; Labrador, künstlich, 1230°(?), von Kiew 1200° bis 1160°, Anorthit, künstlich, 1310°(?), von Pizmeda 1200°(?). E. Dittler (*Z. anorg. Chem.* **69**, (1911) 304). Beim Übergang der festen in die fl. Phase kann man drei Punkte unterscheiden: den Schmelzbeginn; den Punkt, bei dem die feste Phase verschwunden ist, und ein glasig isotropes, aber viskoses Prod. vorliegt; und schließlich den Punkt, bei dem dieses dünnflüssig wird. Die beiden ersten Punkte sind bei Fassait von Monzoni 1195° und 1215°; Diopsid vom Zillertal (eisenfrei) 1305° und 1330°, von Ala (2.91% FeO) 1250° und 1270°, von Nordmarken (17.34% FeO) 1135° und 1160°, künstlich (eisenfrei) 1305° und 1330°; Nephelin vom Mte. Somma (rein) 1110° und 1190°; Eläolith von Miask (rein) 1130° und 1190°; edler Olivin ($Mg_{16}Fe_2(SiO_4)_9$) (11.33% FeO) 1395° und 1410°, vom Mte. Somma (13.14 FeO) 1315° und 1350°, vom Kapfenstein (9.86% FeO) 1360° und 1380°, von Söndmöre (8.18% FeO) 1390° und 1415°. C. Doelter (*Ber. Wien. Akad.* **115** I, 1329; *N. Jahrb. Miner.* **1907** II. 171; *C.-B.* **1908** I. 160). Bei einigen Mineralien sind Flüssigkeitspunkt und Umwandlungspunkt der krist. Phase in die amorphe scharf, andere haben ein großes Umwandlungsintervall. Dieses ist auch bei eutektischen Mischungen vorhanden. Letztere Ursache, ihre Nichtabscheidung beim Kristallisationsendpunkt und das Nichtvorhandensein der theoretisch verlangten Erniedrigung des F. bedingen bei Silikatgemengen wesentliche Unterschiede in den beobachteten Abscheidungsverhältnissen von den theoretischen. C. Doelter (*Ber. Wien. Akad.* **114**, 529; *Z. Kryst.* **44**, (1907) 110; *C.-B.* **1908** I, 288). — Wrkg. von Metalloxyden auf den Schmp. von Quarz-Zettlitzer Kaolinmischungen. Flach (*Sprechsaal* **44**, 171, 187, 205, 219; *C.-B.* **1911** I. 1457). — Eutektstruktur ist bei Gesteinen und künstlichen Mischungen selten; ihr verhältnismäßig häufiges V. zwischen Quarz und Orthoklas steht jedenfalls im Zusammenhange mit Mineralisatoren (W.). Das Auftreten von Zonenstruktur wird durch die verschiedenen FF. der Komponenten der isomorphen Mischkristalle, die Kristallisations- und verschiedene Diffusionsgeschwindigkeit bedingt. [Reihenfolge der Mineralien mit abnehmendem Kristallisationsvermögen a. a. O.] C. Doelter (*Ber. Wien. Akad.* **114**, 529; *Z. Kryst.* **44**, (1907) 110; *C.-B.* **1908** I. 289). — Eutektstruktur bei Silikat-Schmelzen: Harze (*N. Jahrb. Miner.* **1910** I. 91; *C.-B.* **1910** I, 2029). Anwendung des Gesetzes der Eutexie auf eutektische Silikatschmelzen: Flawitzki (*Protokolle des Kasaner Naturf.-Ver.* **1909**. 1; *C.-B.* **1910** I, 1413). — Die Viskosität wird in den Mischungen der Metasilikate Na_2SiO_3:$R^{II}SiO_3$ bzw. $R_2^{III}(SiO_3)_3$ für gleiche Tempp. in folgender Reihenfolge vergrößert: $FeSiO_3$, $MnSiO_3$, $Fe_2(SiO_3)_3$, $MgSiO_3$, $CaSiO_3$, $Al_2(SiO_3)_3$ (an Stelle der gleichen Mengen Na_2SiO_3 innerhalb der untersuchten Mischungsgrenzen). K_2SiO_3 mit freier SiO_2 ist erheblich viskoser als die entsprechende Verb. Na_2SiO_3. Die Viskosität der sauren Schmelze $Na_2SiO_3.SiO_2$ wird erniedrigt durch (nach dem Grade der Einw. geordnet) FeO, MnO, Fe_2O_3, MgO, erhöht durch CaO und Al_2O_3 (erheblich). Allgemein erniedrigt eine Vermehrung des basischen Bestandteils einer Schmelze deren Viskosität; Zusatz von $^1/_3$ Aeq. Fe_2O_3 zu 1 Aeq. Na_2SiO_3 erhöht sie, wenig Al_2O_3 ($^1/_2$ bis 5 Aeq. zu 100 Aeq. Na_2SiO_3) ebenfalls (und zwar fast ebenso stark wie gleiche Mengen SiO_2).

Zusatz von SiO_2 erhöht die Viskosität stets, B_2O_3 und WO_3 (mehr als B_2O_3) dagegen befördern die Dünnflüssigkeit. Wahrscheinlich erreicht die Dünnflüssigkeit der Silikatschmelzen bei steigender Temp. ziemlich bald einen Grenzwert. [Kurven im Original]. E. Greiner (*Über die Abhängigkeit der Viskosität in Silikatschmelzen von ihrer chemischen Zus., Dissert., Jena* **1907**; *N. Jahrb. Miner.* **1908** II, 152). — Best. des Absolutwerts der Viskosität bei Silikatschmelzen: C. Doelter u. H. Sirk (*Monatsh.* **32**, 643; *C.-B.* **1911** II, 1203). — Je größer der Gehalt einer Thonmasse an kolloidem SiO_2 ist, um so weniger schreitet die Verglasung der gebrannten M. vor. Mit zunehmendem Gehalt an kolloider SiO_2 wächst die Trockenschwindung. F. K. Pence (*Trans. Am. Ceram. Soc.* **12**, 40; *C.-B.* **1911** II, 160).

γ) *Leitvermögen, Dissoziation.* — Zu S. 168, zweitem Absatz. — Die Silikate sind bei hohen Tempp. elektrisch dissoziiert. Bei mittlerer Temp. scheint Orthoklas mehr, Labradorit weniger dissoziiert zu sein als Augit und Hornblende. Bei gleicher nicht zu hoher Temp. wächst die Dissoziation wohl mit dem F. der einzelnen Silikate. C. Doelter (*Monatsh.* **28**, (1907) 1319; *C.-B.* **1908** I, 981). Im festen Zustande sind die Ionen jedenfalls in bestimmter Verteilung fast festgelegt. Sie erlangen erst in der Nähe des F. größere Beweglichkeit. Dadurch wird wohl die Zunahme der Leitfähigkeit hauptsächlich bedingt, während sich eine Änderung des Dissoziationsgrades beim Übergang aus dem festen in den fl. Zustand nicht bestimmen läßt. C. Doelter (*Z. Elektrochem.* **14**, 552; *Monatsh.* **29**, 607; *C.-B.* **1908** II, 1079, 1225).

ε) *Basenaustausch auf nassem Wege.* — Zu S. 169, Z. 5 von Abschnitt ε). — Bei der Wechselwirkung zwischen Silikaten und verd. Salz-Lsgg. (Durchschütteln der gepulverten getrockneten Mineralien mit Salz-Lsg. vom doppelten Gew. in gut verschließbaren Flaschen) ist im allgemeinen der in nahezu aeq. Mengen erfolgende Basenaustausch eine überwiegend chemische Rk. [Einzelheiten a. a. O.] E. C. Sullivan (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **312**; *Sprechsaal* **44**, 410; *C.-B.* **1911** II, 589).

Zu S. 169, Z. 16 von Abschnitt ε). — Orthoklas wird von verd. Salz-Lsgg. ebenso stark wie von gesättigter CO_2-Lsg., viel stärker als von W. angegriffen. E. C. Sullivan (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **312**, (1907); *C.-B.* **1907** II, 353).

Zu S. 169, Ende des vorletzten Absatzes. — Aus Lsgg. von Metallsalzen ($CuSO_4$) wird durch viele natürliche Silikate Metall als Hydroxyd oder basisches Salz mit mehr oder weniger Metallsilikat ausgeschieden, während entsprechende Mengen Basen (namentlich K, Na, Ca, Mg) die Metalle ersetzen. Orthoklas beschleunigt die Oxydation von $FeSO_4$ durch den O der Luft. Wird Cu aus seiner Lsg. gefällt, so tritt das Fe der Ferrosilikate nicht an seine Stelle. Sullivan. — Erhitzt man fein gepulverte Mineralien mit Lsgg. von $TlNO_3$ oder $AgNO_3$ im zugeschm. Rohr im Schießofen, so können in W. unl. Prodd., die Tl oder Ag enthalten, meist von bestimmter Zus., gewonnen werden. [Einzelheiten a. a. O.] Die Verss. lassen Rückschlüsse auf die Formeln einiger Silikate zu. G. Steiger (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **262**, 75; *Z. Kryst.* **43**, 385; *C.-B.* **1907** II, 730).

ϰ) *Verhalten gegen verschiedene Agentien.* — Zu S. 174, Abschnitt ϰ) — Die wasserfreien Silikate werden von CCl_4-Dämpfen um so leichter angegriffen, je ärmer sie an SiO_2 sind, die wasserhaltigen wandeln sich völlig in Chlorid um. Camboulives (*Compt. rend.* **150**, 221; *C.-B.* **1910** I, 990). [Vgl. a. bei „Analytisches“ (S. 1248) und bei SiO_2 (S. 1257).] — Silikate lassen sich durch Injektion feuerfl. Sulfide chemisch verändern. O. Stutzer (*Z. prakt. Geol.* **16**, 119; *C.-B.* **1908** I, 1646). — Basische Teerfarbstoffe färben nur die sauren (H bzw. OH enthaltenden) Silikate kräftig an, neutrale,

basische oder Kristallwasser enthaltende nicht oder unbedeutend. W. Suida (*Miner. Mitt.* **23**, (1904) 534; *Ber. Wien. Akad.* [IIb] **113**, (1904) 725; *Z. Kryst.* **42**, (1907) 496).

Auf S. 174 ist hinter Abschnitt κ) einzufügen:

λ) *Zusammenfassende und allgemeine Arbeiten.* — Die petrographisch interessanten Ergebnisse der Arbeiten des geophysikalischen Laboratoriums der Carnegie-Institution [besonders nach Day, Allen, Shepherd, White u. Wright (*Miner. Mitt.* [2] **26**, 169; *C.-B.* **1907** II, 1110); Day u. Shepherd (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **22**, 265; *J. Am. Chem. Soc.* **28**, 1089; *C.-B.* **1906** II, 1730); Shepherd, Rankin u. Wright (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **28**, 293; *C.-B.* **1909** II, 1790; *J. Ind. Eng. Chem.* **3**, 211; *Z. anorg. Chem.* **71**, 19; *C.-B.* **1911** I, 1793)]. A. L. Day (*Z. Elektrochem.* **17**, 609; *C.-B.* **1911** II, 1059). — Anwendung der Phasenregel auf Silikatgesteine. V. M. Goldschmidt (*Z. Elektrochem.* **17**, 686; *C.-B.* **1911** II, 1172).

Silicium und Stickstoff.

A. *Siliciumnitride.* — Gleich hier hinter ist auf S. 174 einzufügen. — a) *Von unbekannter Zusammensetzung.* — Nun folgt der Abschnitt A. auf S. 174 u. 175, der durch die folgenden Angaben zu ergänzen ist.

Zu S. 175, Z. 18 v. o. — Man verdampft Si und leitet es mit N, das die für die Rk. erforderliche Temp. hat, zusammen. Zweckmäßig wird Si im Entstehungszustand benutzt. A. Sinding-Larsen u. O. J. Storm (*D. R.-P.* 229638 (1909); *C.-B.* **1911** I, 273).

Zu S. 175, Darst. (2) unter A. — [So entsteht wohl unreines HSi_2N_3 (vgl. S. 1263).]

Zu S. 175, letzte Zeile von Abschnitt A. — 4. Die B. der Siliciumnitride aus SiO_2, Kohle und N erfolgt schon bei verhältnismäßig niedriger Temp. schnell, wenn man dem Gemenge Hydroxyde oder Salze von Metallen oder auch letztere selbst zufügt. So kann man die Verbb. schon in gewöhnlichen Feuerungsöfen darstellen. Doch auch bei höheren Tempp. wird die Rk. durch die Zusätze außerordentlich beschleunigt. Es entstehen (je nach den Zusätzen) Gemenge von Siliciumnitrid mit den Nitriden der Zusätze. Man kann auch von Silikaten direkt ausgehen. Badische Anilin- u. Sodafabrik (*D. R.-P.* 234129 (1909); *C.-B.* **1911** I, 1467). — 5. Das Si wird in Form einer bei der Rk.-Temp. fl. Metalllegierung (z. B. mit Fe) mit N behandelt. Die Verb. wird so in fein verteiltem Zustand gewonnen. Larsen u. Storm (*D. R.-P.* 217037 (1909); *C.-B.* **1910** I, 306). — 6. Reinigung der technischen Prodd. wie die der Titannitride [S. 1221]. Badische Anilin- u. Sodafabrik (*D.R.-P.* 237436 (1909); *C.-B.* **1911** II, 650).

b) *Bestimmte Verbindungen.* α) SiN. *Silicocyan.* — Darst. wie bei Si_2N_3, aber Reinigung des Rohprod. mit einem Gemisch von HNO_3 und HFl, das wahrscheinlich aus Si_2N_3 Stickstoff abspaltet. — D. (Prod. mit einer Verunreinigung von 13.55% SiO_2) 2.99, (daraus für reines SiN ber.) 3.17. Gibt nach drei- bzw. sechsstündigem Erhitzen mit konz. H_2SO_4 36.6% bzw. 44.8% seines N-Gehaltes ab. Im übrigen dieselben Eigenschaften wie bei Si_3N_4. Weiss u. Engelhardt (*Z. anorg. Chem.* **65**, (1910) 38).

	Berechnet	Weiss u. Engelhardt (1)	(2)
Si	66.89	67.51	67.04
N	33.11	32.49	32.96
SiN	100.00	100.00	100.00

Nach der Reinigung enthielten die Prodd. 7.19% bzw. 5.89% O oder 13.55% bzw. 11.10% SiO_2. Danach berechnen sich für das Nitrid oben stehende Analysen (1) und (2). Weiss u. Engelhardt.

β) Si_3N_4. *„Normales" Siliciumnitrid.* — Ist als das eigentliche Siliciumnitrid anzusehen. — Durch Erhitzen von Si in N, solange noch N aufgenommen wird.

B.-Temp. 1220° bis 1320° bzw. 1240° bis 1300°. [Vgl. a. S. 1246]. Folgende Tabelle gibt ein Bild über die Absorption des N:

Si in einer N-Atmosphäre von 1300° auf 1400° erhitzt.

Dauer des Erhitzens	1. Schiffchen			2. Schiffchen			Zunahme beider Schiffchen %	Zunahme auf angew. Si ber. %
	Substanz in g	Zunahme in g	in %	Substanz in g	Zunahme in g	in %		
1 Stde.	2.0693	0.4763	23.01	1.9472	0.4260	21.88	22.47	22.47
2 Stdn.	2.4544	0.3518	14.33	2.3587	0.3429	14.53	14.43	17.68
3 „	2.9003	0.2468	8.51	2.6028	0.1802	7.76	7.76	10.87
4 „	2.8453	0.1121	3.94	3.0834	0.0741	3.11	3.11	4.74
5 „	2.7088	0.0384	1.42	2.5469	0.0227	1.16	1.16	1.81
6 „	2.4377	0.0154	0.63	2.1735	0.0115	0.58	0.58	0.92
7 „	2.5279	0.0018	0.07	2.0964	0.0034	0.03	0.03	0.05
								58.54%

Da durch das Erhitzen Fritten der Substanzen eintrat, wurde jedesmal pulverisiert. Nach 4 Stunden u. Mk. im durchfallenden Licht grau, im auffallenden rein weiß. Keinerlei Kristallformen. Die M. enthielt vereinzelte schwarze Partien von unverändertem Si. Nach fünfstündigem Erhitzen Aussehen u. Mk. wie nach vierstündigem Erhitzen. Nach siebenstündigem Erhitzen grauweiß. U. Mk. graue amorphe Flocken, im auffallenden Lichte rein weiß; ganz vereinzelt schwarze, glänzende Kristalle ($FeSi_2$?) und durchsichtige farblose amorphe Flocken (SiO_2?). D. für ein Prod. mit einer Verunreinigung von 9.67% SiO_2: 3.26, umgerechnet auf reines Si_3N_4: 3.44. Wird von W.-Dampf bei 100° nur sehr wenig zers., sodaß das gebildete NH_3 mit Nesslers Reagens eben nachgewiesen werden kann. Auch mit überhitztem Dampf von 800° nur Spuren von NH_3-Entw. Verd. Säuren, ausgenommen HFl, wirken nicht ein. Bei anhaltendem Erhitzen mit konz. H_2SO_4 Zers. unter B. von $(NH_4)_2SO_4$, aber langsam. Nach drei- bzw. sechsstündigem Erhitzen gibt es 42.1% bzw. 45.8% des N-Gehaltes ab. HFl zers., besonders nach vorheriger Einw. von KOH, unter B. von $(NH_4)_2SiFl_6$. Gegen ein Gemisch von HFl und HNO_3 verhältnismäßig beständig. Bei anhaltendem Erhitzen mit wss. KOH scheinbar Abspaltung von N. Beim Schmelzen mit KOH Zers. unter Entw. von NH_3. $PbCrO_4$, PbO_2, PO werden unter Entw. von N reduziert. Bei einem Gemisch von 1 T. PbO und 1 T. $PbCrO_4$ beginnt die Zers. bei 700°, bei 1 T. $PbCrO_4$, 1 T. PbO_2 und 1 T. PbO schon bei etwa 500°. Weiss u. Engelhardt.

Analytische Belege:

Si in einer N-Atmosphäre je 1 Stde. von 1300° bis 1400° erhitzt.

Dauer der Erhitzung	4 Stdn.	5 Stdn.	6 Stdn.	7 Stdn.
Gewichtszunahme des Si	55.76%	57.57%	58.49%	58.54%
Zusammensetzung des Nitrids	62.46% Si 37.54% N	60.78% Si 39.22% N	nicht bestimmt	60.15% Si 39.85% N
Verhältnis $\frac{Si}{N}$	$\frac{3}{3.63}$	$\frac{3}{3.90}$	„	$\frac{3}{4.02}$

Die in der dritten Horizontalkolumne angegebene Zus. wurde aus den gef. Zahlen berechnet, nachdem der durch Differenz ermittelte O auf SiO_2 umgerechnet und dieses berücksichtigt war. [Vgl. untenstehende Analysen]. Für Si_3N_4 ber. 60.24% Si, 39.76 N.

	Zus. der Substanz nach 4 Stunden	5 Stunden	7 Stunden
Si	59.56	59.02	58.46
N	32.76	36.78	37.43
Al,Fe,Cu	1.96	1.91	1.89
O	5.72	2.29	2.22
	100.00	100.00	100.00

		bzw.	
Si	54.50	56.99	56.50
N	32.76	36.78	37.43
Al,Fe,Cu	1.96	1.91	1.89
SiO_2	10.78	4.32	4.18
	100.00	100.00	100.00

Weiss u. Engelhardt.

γ) Si_2N_3. *Siliciumsesquinitrid.* — Aufs feinste pulverisiertes krist. Si wird der Einw. von N nach S. 1246 ausgesetzt. Die Temp. wird während einer Stunde auf 1300° bis 1400° gehalten. [Es ist nicht deutlich ersichtlich, welches der auf S. 1246 beschriebenen Prodd. als Si_2N_3 angesehen werden soll.] Aus dem grauen, äußerlich dunkelgrauer Zigarrenasche gleichenden, noch freies Si enthaltenden Rohprod. wird durch Reinigung auf verschiedenem Wege, hauptsächlich durch KOH, γ) erhalten, mit noch 19.84 bzw. 12.91% SiO_2, in einem Falle [Analyse (3)] frei von SiO_2. D. eines Prod. mit Verunreinigung von 19.84% SiO_2 3.22, daraus ber. für reines Nitrid 3.64. Wird durch ein Gemisch von HNO_3 und HFl in SiN übergeführt. Im übrigen dieselben Eigenschaften wie Si_3N_4. Weiss u. Engelhardt.

		Weiss u. Engelhardt		
		(1)	(2)	(3)
Si	57.39	58.03	59.01	57.01
N	42.61	41.97	40.99	42.45
Si_2N_3	100.00	100.00	100.00	99.46

Bei (1) und (2) sind die angeführten Zahlen unter Berücksichtigung des SiO_2-Gehaltes aus den gef. berechnet Das Rohprod. enthielt bei (1) 23.17% reines Nitrid. Weiss u. Engelhardt.

B. *Verbindungen des Siliciums mit Stickstoff und Wasserstoff.* — Auf S. 175 lies hier hinter:

a⁰) *Allgemeines und ältere Angaben.* — Der Gehalt an N und H nimmt mit steigender Temp. ab. Damit werden die Verbb. beständiger und schwerer angreifbar durch verschiedene Agenzien. E. Lay (*Über Silicium-Stickstoff-Wasserstoff-Verbb., Dissert., München* [Techn. Hochsch.] **1910**, 11). — [Nun folgt der vorletzte Absatz auf S. 175.]

Auf S. 176 ist hinter Abschnitt b) einzufügen:

b¹) $Si(N_2H_3)_2$. — Wurde bisher nur im Gemenge mit $N_2H_4.2HCl$ [s. $SiCl_4,4N_2H_4$ (S. 1270)] erhalten. E. Lay (*Dissert.*, 78).

c) Si_2N_3H. *Siliciumstickstoffimid, Silicam.* — Zu S. 176, Abschnitt c). — [Die Verb. haben H. Deville u. Wöhler [vgl. Darst. (2) unter A.) auf S. 175 u. 1261] wohl schon in Händen gehabt.] — 2. Man erhitzt $SiBr_4,6NH_3$ in trockenem NH_3 auf 900°. $SiBr_4,6NH_3$ wird im Schiffchen in die Mitte eines im Verbrennungsofen scharf vorgetrockneten beiderseitig glasierten Porzellanrohrs gebracht, dieses in einen Platinfolienofen von Heraeus eingedichtet und nach Verdrängung der Luft durch NH_3 durch Einschalten des Stromes erhitzt. Bei 300° bis 400° entstehen weiße Dämpfe von NH_4Br neben durch die Zers. erhaltenem NH_3, die nach 3 Stdn. bei 900° aufhören. Das Prod. enthält noch 3.06% SiO_2. — 3. Wesentlich unreiner (11.14% SiO_2) wird das Prod., wenn man in H auf 1000° erhitzt. Das Verhalten in N ist ähnlich. — 4. In H und in NH_3 erhält man auch aus $SiCl_4,6NH_3$ die Verb. [S. a. $Si_5N_6Cl_2$; die Entstehung im NH_3-Strom hat schon Schützenberger (s. S. 175 unter B.) angegeben.] — Die Verb. kann auch [nach S. 176] durch Erhitzen von $Si(NH)_2$ in einem indifferenten Gase dargestellt werden. — [Die im folgenden angegebenen Eigenschaften hat das Prod. nach (2).] Schneeweiß, sehr voluminös, leicht zerstäubend, geruch- und geschmacklos, amorph (bei 180facher Vergrößerung). $D.^{17}$ 2.015 (ber. aus den auf die Leere bezogenen gef.

Zahlen 2.014, 2.014, 2.034, Mittel 2.021, unter Berücksichtigung von beigemengten 3.06% SiO_2). Verändert beim Erhitzen die Farbe nicht und ist sehr beständig (büßt bei mehrstündigem Erhitzen auf 1300° bis 1400° in einem in Kohlenpulver eingepackten Tiegel von seinen Eigenschaften nichts ein). Gibt in der farblosen Bunsenflamme durch langsame Oxydation grünlich-gelbe Phosphoreszenz. Ist stark endotherm; Bildungswärme (ber. aus der Verbrennungswärme) 132.44 Cal. — [Über Verhalten beim Erhitzen in H und N siehe Darst. (3) unter A.) auf S. 175.] Oxydiert sich beim Erhitzen an der Luft ohne sichtbare Verbrennung unter Abspaltung von N, anfangs ziemlich schnell, dann immer langsamer (wohl weil die Hülle von SiO_2 um die unzers. Verb. immer dichter wird), sodaß nach $1^1/_2$stündigem Erhitzen vor dem Gebläse noch 0.92% N (in 0.08 g Substanz) zugegen waren. Verbrennt beim Erhitzen in O leicht mit intensiv heller Flamme und mit großer Heftigkeit zu SiO_2 unter Freiwerden von N und H_2O; Verbrennungswärme auf 1 g 2862.6 cal. (Mittel aus 2860.5, 2898.1, 2829.2), mol. 286.06 Kal. Mit nascierendem O ist die Verbrennung so heftig, daß ein großer Teil des N zu NO_2 oxydiert wird; die höheren Oxydationsstufen der Metalle werden dabei in niedere verwandelt: PbO_2 reagiert beim Erhitzen unter Knistern und mit glänzender Feuererscheinung unter Reduktion zu Pb und PbO, ebenso Mennige; bei schwachem Erhitzen eines Überschusses der Verb. mit $KClO_3$ erfolgt Verbrennung in einigen Sekunden mit starkem blendendem Licht unter B. von Cl (neben NO_2); aus dem Glührückstand löst W. KNO_3; $KBrO_3$ verbrennt, nicht so lebhaft wie PbO_2 und $KClO_3$, sichtbar; Erhitzen mit Na_2O_2 liefert unter Zischen Na_4SiO_4 und $NaNO_2$ (neben Na_2O und NaOH); ebenso energisch werden MoO_3 und CrO_3 in niedere Oxydationsstufen übergeführt. Vielen Oxyden wird O, ohne Feuererscheinung, entzogen. So werden Bi_2O_3, CdO, PbO, CuO, HgO bei höherer Temp. reduziert, ein Gemenge aus 1 T. $PbCrO_4$ und 1 T. PbO leicht; As_2O_3 und Sb_2O_3 geben die Metalle und Hydride, allem Anschein nach gemäß $3Si_2N_3H + 4As_2O_3 = AsH_3 + 7As + 6SiO_2 + 9N$. Gegen Halogene sehr beständig; beim Erhitzen in Cl tritt erst bei heller Rotglut HCl auf. CO_2 wird bei heller Rotglut zu C reduziert, auch das in den Karbonaten [vgl. Einw. der schm. Alkalikarbonate auf das Prod. von H. Deville u. Wöhler, Darst. (2) unter A.) auf S. 175]. — Viel weniger beständig gegen OH'-Ionen als die Siliciumnitride. Schon W. spaltet bei gewöhnlicher Temp. einen großen Teil des N als NH_3 ab, im Anfange sehr schnell, später so langsam, daß nach 3 Wochen erst 18.76% N in NH_3 übergeführt sind. Schneller und vollständiger ist die Zers. beim Kochen (heftiges Stoßen); 0.07 g hatten nach 5 Minuten 14.57% N abgespalten, nach 10 Min. 7.07 mehr, nach 60 Minuten zusammen 30.98. [S. dagegen S. 176.] Viel schneller zers. Lsgg. mit starker OH'-Konz., wie die der Alkalihydroxyde [im Original fälschlich Karbonate]; so gibt KOH bei 10 Minuten langem Kochen eine klare Lsg. von K_4SiO_4 unter Abspaltung des sämtlichen N. Noch schnellere Zers. bewirken schm. Alkalihydroxyde. — HFl gibt unter Zischen eine klare Lsg. von $(NH_4)_2SiFl_6$ (Siliciumnitride werden nicht zers.); wird diese Lsg. mit konz. H_2SO_4 eingedampft, so bleibt N völlig als $(NH_4)_2SO_4$ zurück. Konz. HNO_3 gibt keine sichtbare Rk. Konz. H_2SO_4 spaltet bei $1^1/_2$stündigem Erhitzen sämtliches N als $(NH_4)_2SO_4$ ab. Lay (*Dissert.*, 39).

			Lay Gefunden					
		nach (2)		Mittel	nach (3) in H		Mittel
Si		56.92	56.80		56.86	55.86	55.72	55.79
N	α)	40.63	40.86	40.92	40.60	37.38	37.45	37.50
	β)	41.23	40.85	40.71		37.42	36.82	
	γ)	39.85	40.31			37.45	38.45	
H		1.04	0.80		0.92	0.92	0.70	0.81

Nach (2) ist der an 100 fehlende Rest 1.62% O = 3.06% SiO_2, nach (3) 5.90% O = 11.14% SiO_2. Best. des N nach α) durch Kochen mit KOH, β) durch Schmelzen mit KOH

und Oxydation des NH_3 mit CuO, γ) durch Erhitzen mit 1 T. $PbCrO_4$ und 1 T. PbO. Nach (2) Si : N : H = 2 : 2.974 : 0.942, nach (3) = 2 : 2.984 : 0.910 = 2 : 3 : 1. Lay.

d) SiNH. *Siliciumstickstoffhydrid.* — Zu S. 177, Ende von Abschnitt B. — Enthält etwa 70% bis 90% SiNH. Der Rest besteht aus Siliciumamid. Ruff (*Ber.* **41**, (1908) 3738).

Silicium und Schwefel.

A. SiS. *Siliciummonosulfid.* — Zu S. 178, Z. 4 von Abschnitt A. — Unters. des Prod. von J. G. Rankin u. S. M. Revington (*Proc. Chem. Soc.* **24**, (1908) 131; *C.-B.* **1909** I, 1851). [Nähere Angaben fehlen.]

Zu S. 178, Z. 8 von Abschnitt A. — 4. Aus Ferrosilicium mit 90% Si, das mit S-Pulver im Verhältnis 1 : 2 gemischt ist, durch etwa 80 Amp., Abkühlen im CO_2-Strom, Zers. mit W. und Sublimieren. L. Cambi (*Atti dei Linc.* [5] **19** II, 294; *C.-B.* **1910** II, 1863; [1]).

Zu S. 178, Ende des ersten Absatzes von A. — Kompakt schwarz oder pulverförmig gelb. Die schwarze Form ist eine wahre Verb. $D.^{15}_4$ 1.853. Sublimiert bei 20 bis 30 mm Druck bei 940° bis 980°. Reagiert mit KOH unter B. von SiO_2, K_2S und H. (Gef. 3.14% H; ber. 3.33.) Cambi(1). Die gelbe Form ist nur bei der Sublimations-Temp., 980° bis 1000°, und darüber beständig, durch schnelle Abkühlung ihrer Dämpfe entgeht sie aber der Zers. [Verss., die diese Auffassung begründen, im Original.] L. Cambi (*Atti dei Linc.* [5] **20** I, 434, 438; *C.-B.* **1911** II, 263, 264; [2]). Das gelbe SiS zeigt u. Mk. keine Kristalle, ist weit unbeständiger als das schwarze, absorbiert an der Luft schnell H_2O, entwickelt H_2S und nimmt weiße Färbung an. L. in Alkalien unter H-Entw. Cambi(1). Die schwarze und die gelbe Form verhalten sich bei Hydrolyse wesentlich verschieden. Die gelbe reagiert mit W. so energisch, daß manchmal Entzündung eintritt. Bei vollständiger Durchführung der Hydrolyse erhält man $H_2Si_2O_3$. [Näheres bei diesem (S. 1251).] Die Hydrolyse von schwarzem SiS führt, ebenso wie die Einw. von trocknem HCl, nicht zu Prodd. von erkennbarer Konstitution. [Näheres im Original.] Es tritt dabei amorphes Si auf. Die Einw. von trocknem HCl auf SiS erfolgt bei 240° bis 260° unter B. von H_2S. Durch Kondensation des Rk.-Prod. in einer Kältemischung erhält man eine größtenteils unterhalb 40° sd., hauptsächlich Siliciumchloroform darstellende Flüssigkeit. L. Cambi(2).

	Cambi							
	α)			β)			γ)	
Si	46.97	47.36		47.35	46.71		46.95	47.06
S	53.03	53.15	52.59	53.49	53.08	52.44		52.73
SiS	100.00	100.51		100.84	99.79			99.79

α) und β) schwarzes amorphes SiS; α) Prod. der ersten Darst., β) nach drei Sublimationen. γ) gelbe Form. Cambi(1).

B. SiS_2. *Siliciumdisulfid.* — Zu S. 178, Z. 2 v. u. — Das weiße zuerst von Berzelius dargestellte Siliciumsulfid ist als SiS_2 festgestellt worden. Rankin u. Revington.

Zu S. 179, Z. 19 v. u. — 9. Beim Zusammentreffen von FeS und SiO_2 unter dem Lichtbogen erhält man eine so reichliche Entw. von SiO_2, daß eine direkte Verdampfung dieser Verb. nicht angenommen werden kann, sondern eine Rk. des Ferrosiliciums mit FeS unter B. von SiS_2, das verdampft und sich an der Luft sofort oxydiert. Diese Rk. spricht auch für die B. von SiS_2 im Elektrostahlofen. R. Amberg (*St. u. Eisen* **29**, 176; *C.-B.* **1909** I, 799). Vgl. a. B. Neumann (*St. u. Eisen* **29**, 355; *C.-B.* **1909** I, 1615). — 10. B. bei der Entschwefelung des Eisens: Fielding (*Chem. N.* **100**, 14; *C.-B.* **1909** II, 1086).

Zu S. 179, Z. 3 v. u. — Bildet beim Erhitzen mit Natriumformiat (d. h. mit dem dabei naszierenden H) etwas Siliciumhydrid. Vournasos (*Compt. rend.* **150**, 464; *C.-B.* **1910** I, 1416).

Auf S. 180 hinter C. lies:

D. *Siliciumoxysulfide.* a) SiOS. — Zu S. 180, letzte Zeile von Abschnitt D. — Wurde untersucht von Rankin u. Revington. [Nähere Angaben fehlen.]

Auf S. 180 ist vor Abschnitt E. einzufügen:

b) SiO_2S. — Wurde untersucht von Rankin u. Revington. [Nähere Angaben fehlen.]

Silicium und Fluor.

A. *Siliciumfluoride.* b) $SiFl_4$. *Siliciumtetrafluorid.* β) *Physikalische Eigenschaften.* — Zu S. 182, Ende des zweiten Absatzes. — Das Spektrum im Geißlerrohr ist ein Bandenspektrum, dessen Struktur besonders deutlich im Magnetfelde zu erkennen ist. Der Zeemann-Effekt ist für einige Gruppen normal, für andere anormal. A. Dufour (*Compt. rend.* **146**, 810; *C.-B.* **1908** I, 2009).

B. H_2SiFl_6. *Silicofluorwasserstoffsäure.* — Gleich hier hinter ist auf S. 184 einzufügen. — Bis vor kurzem ....

a) *Wasserfrei.* — Man läßt auf $N_2H_4.H_2SiFl_6$ bei verhältnismäßig niedriger Temp. Cl unter völligem Ausschluß von W. wirken. E. Ebler u. E. Schott (*J. prakt. Chem.* [2] **81**, (1910) 556).

b) *Wässerige Lösung.* — So lies auf S. 184 statt a) *Wässrige Lösung*, und weiter statt „b), c), d)" im Hauptteil „c), d), e)".

γ) *Eigenschaften.* — Zu S. 186, Z. 2 v. u. — Die Wärmetönung beim Auflösen von SiO_2 in HFl ist größer als beim Auflösen von Borsäure. Franz Fischer u. Thiele (*Z. anorg. Chem.* **67**, 302; *C.-B.* **1910** II, 943).

Zu S. 187, Z. 13 v. o. — Einw. der Radiumemanation auf H_2SiFl_6: Romsay u. Usher (*Ber.* **42**, 2930; *C.-B.* **1909** II. 1524). Romsay (*J. Chem. Soc.* **95**, 624; *C.-B.* **1909** II, 326; *Am. Chem. J.* **42**, 150; *C.-B.* **1909** II, 1524).

Zu S. 187, Ende des zweiten Absatzes. — Verwendung und Wiedergewinnung in Zuckerfabriken und Brennereien: L. Rivière (*Bull. Assoc. Chim. Sucr. Dist.* **25**, (1907) 603; *C.-B.* **1908** I, 900). — Das Desinfektionsmittel *Montanin* enthält 28% bis 30% H_2SiFl_6, davon etwa 90% frei. H. Schnegg (*Z. ges. Brauw.* **30**, 407; *C.-B.* **1907** II, 1005).

d) *Silicofluoride.* — Zu S. 188, Z. 4 im zweiten Absatz. — Die isomorphen Silicofluoride sind nur begrenzt mischbar bei großen Unterschieden der Mol.-Vol. So bilden zwar $NiSiFl_6,6H_2O$, und $ZnSiFl_6,6H_2O$, eine kontinuierliche Mischungsreihe, nicht aber $CoSiFl_6.6H_2O$ und $CuSiFl_6,6H_2O$, vielmehr enthalten die Misch-Kristalle auf Seiten des Co-Salzes bis 70% des Cu-Salzes, auf der des Cu-Salzes bis 10% des Co-Salzes. Das spez. Gew. ist zuweilen bei Salzen der Elemente mit höherem At.-Gew. kleiner als bei denen der Elemente mit niedrigerem At.-Gew. (z. B. hat $NiSiFl_6,6H_2O$ D. 2.134, $CoSiFl_6.6H_2O$ D. 2.087). B. Gossner (*Ber.* **40**, 2373; *C.-B.* **1907** II, 503).

F. *Ammoniumsilicofluoride.* b) $(NH_4)_2SiFl_6$. — Zu S. 189, Z. 2 v. u. — Wahrscheinlich diese Zus. hat der *Kryptohalit.* In den Ausbrüchen des Vesuvs von 1872 auf Kristallen von NH_4Cl in rosafarbenen kleinen, wahrscheinlich dodekaedrischen zerfließlichen Kristallen. Scacchi (*Contr. minér. per service alla storia dell'incendio Vesuv. del mese di aprile* **1872**, II, 28; *Bull. soc. franç. minér.* **1**, (1878) 130).

Auf S. 190, Z. 9 v. o. lies folgendermaßen. — Dimorph, kubisch und hexagonal. Marignac. Die kubische Modifikation wird aus wss. Lsg. über 13° in Oktaedern mit Würfel erhalten. B. Gossner (*Z. Kryst.* **38**, (1904) 501).

Zu S. 190, Z. 11 v. o. — Statt „Tope" lies „Topsöe".

Zu S. 190, Z. 15 v. o. — Statt „aus Lsgg. unter 12°" lies: aus Lsgg. unter 5° rein, gegen 12° neben der kubischen Modifikation.

Zu S. 190, Z. 22 v. o. — D. der kubischen Modifikation 2.011, der hexagonal-holoedrischen 2.152. B. Gossner.

Zu S. 190, Z. 22 v. o. — Beide Modifikationen scheinen bei gewöhnlicher Temp. in festem Zustande beliebig lange nebeneinander zu bestehen. Wird

die hexagonale Modifikation lange auf dem Wasserbade erhitzt, so zerfällt sie langsam zu einem Pulver unter wahrscheinlicher Umwandlung in die kubische. Die Umwandlung (zu einem grobkörnigen einfach brechenden Aggregat) erfolgt in einiger Zeit sicher beim Erhitzen einiger Kristalle mit einigen Tropfen W. im Reagensglase auf dem Wasserbade. B. Gossner.

Auf S. 191 ist hinter den ersten Absatz einzufügen:

G. *Hydrazinsilicofluorid.* $N_2H_4.H_2SiFl_6$. — Durch Vermischen von 1 Mol. Hydrazinhydrat in etwa 50%ig. wss. Lsg. mit 1 Mol. reiner H_2SiFl_6 in etwa 20%ig. wss. Lsg. und Zusatz von etwa 5 Vol. A. Waschen mit abs. A. Trocknen über H_2SO_4 in der Leere. Ausbeute fast theoretisch. — Feinkristallinisch. Schm. bei 186° unter Zers. Zerfällt bei der Dest., auch in der Luftleere, in $SiFl_4$ und $N_2H_4.2HFl$. Wesentliche Abspaltung von HFl findet im trockenen Apparat nicht statt. Etwas HFl entsteht nur durch Zers. des $SiFl_4$. Ll. in W., wl. in Äthyl- und Methylalkohol. E. Ebler u. E. Schott (*J. prakt. Chem.* [2] **81**, 552; *C.-B.* **1910** II, 188).

	Berechnet	Ebler u. Schott Gefunden			
N	15.88	15.6	16.1	15.4	15.5
H_2SiFl_6	64.68		63.9	64.2	

H. *Hydroxylaminsilicofluorid.* $(NH_3O)_2.H_2SiFl_6, 2H_2O$. — Man mischt etwa 16%ige wss. Lsgg. von reinem H_2SiFl_6 (1 Mol.) mit 25%ig. wss. Lsgg. reinen freien Hydroxylamins (2 Mol.) [Darst. im Original], läßt die klare Mischung in einer Platinschale in der Leere 8 bis 14 Tage stehen, befreit durch Abspülen mit W. von Mutterlauge und trocknet über H_2SO_4 in der Leere. — Kristalle (α); aus sd. Methylalkohol umkristallisierbar zu feinen sehr reinen Schüppchen (β). Fast unl. in abs. Alkohol. E. Ebler u. E. Schott (*J. prakt. Chem.* [2] **78**, (1908) 338).

	Berechnet	(α)	Ebler u. Schott Gefunden		(β)	
NH_2OH	26.77	25.9	26.1	26.3	25.9	26.7
H_2SiFl_6	58.6			58.6	58.5	

Silicium und Chlor.

A. *Siliciumchloride.* a) *Von unbekannter Zusammensetzung und Allgemeines.* — So lies auf S. 191, Abschnitt A, a) Zeile 1. Dann ergänze zur letzten Zeile. — Bilden beim Erhitzen mit Natriumformiat (d. h. mit dem naszierenden H) etwas Siliciumhydrid. Vournasos (*Compt. rend.* **150**, 464; *C.-B.* **1910** I, 1416). — Aus dem Gemisch von gesättigten Siliciumchloriden, das durch Einw. von dunklen elektrischen Entladungen auf ein Gemisch von trockenem H und $SiHCl_3$ [vgl. unten bei B.] entsteht, lassen sich durch Fraktionieren bei Ggw. eines indifferenten Gases oder in der Leere die Verbb. a^1), a^2), a^3), b), c); d) erhalten. Für die ersteren Verbb. ist auch das Gemenge verwendbar, das durch dunkle elektrische Entladungen auf ein Gemisch von H und $SiCl_4$-Dämpfen erhalten wird. Die Rk. scheint auch bei Ggw. von überschüssigem H eine begrenzte zu sein. Dieses Rk.-Prod. ist nicht unwesentlich verschieden von dem aus $SiHCl_3$ erhaltenen. Hauptsächlich fehlt Si_6Cl_{14}. Besson u. Fournier (*Compt. rend.* **148**, 839; *C.-B.* **1909** I, 1742).

a[1]) Si_6Cl_{14}. *Perchlorsilicohexan.* — Darst. s. unter a). — Weiße in der Leere bei etwa 200° nicht ohne Zers. sublimierende M. Das Sublimat, anfangs deutlich ausgebildete Kristalle, später eine wachsartige M., schm. bei 170° unter geringer Zers., ist sehr unbeständig an feuchter Luft und wird durch W. sehr schnell unter Abscheidung einer weißen brennbaren Substanz zers. Besson u. Fournier (*Compt. rend.* **148**, 839; *C.-B.* **1909** I, 1742).

a[2]) Si_5Cl_{12}. *Perchlorsilicopentan.* — Darst. s. unter a). — Sehr zähe Fl. $Kp._{15}$ 190°. Besson u. Fournier.

a[3]) Si_4Cl_{10}. *Perchlorsilicobutan.* — Zuerst irrtümlich als Si_5Cl_{12} beschrieben. — Darst s. unter a). — Farbloses Öl. $Kp._{15}$ 149° bis 151°. Erstarrt noch nicht bei −80°. Bei Best. der DD. im Hg-Dampf in N-Atmosphäre zers. Raucht an der Luft. Wird durch W. schnell unter Abscheidung eines weißen, leicht verbrennlichen, sich beim Reiben häufig entzündenden Prod. zers. Besson u. Fournier.

b) Si_3Cl_8. *Perchlorsilicopropan.* — Zum entsprechenden Abschnitt auf S. 191. — Darst. s. unter a). — Schmp. −67°. Kp. 215° bis 218°. Besson u. Fournier.

c) Si_2Cl_6. *Siliciumsesquichlorid oder Perchlorsilicoäthan.* — Zu S. 191, Z. 6 v. u. — 5. Darst. s. unter a). Besson u. Fournier.

Zu S. 191, Z. 1 v. u. — Mol. Diamagnetismus und mol. magnetische Empfindlichkeit: Pascal (*Compt. rend.* **152**, 862; *C.-B.* **1911** I, 1540).

d) $SiCl_4$. *Siliciumtetrachlorid.* a) *Bildung.* — Zu S. 193, Z. 13 v. o. — 9. S. unter ä). Besson u. Fournier.

β) *Darstellung.* — Zu S. 193, Darst. (1) unter β). — Erhitzt man mit Öl geformte Kugeln von gefällter Kieselsäure und Kienruß nach dem Ausglühen im Porzellanrohr im Verbrennungsofen im Chlorstrom auf helle Rotglut, so erhält man, aber nicht bequem, ein befriedigendes Ergebnis. Verwendet man natürliche amorphe Kieselsäure (sog. Neuburger Kreide) oder künstliche krist., so entsteht $SiCl_4$, aber in einer für die Darst. nicht genügenden Menge. E. Lay (*Über Silicium-Stickstoff-Wasserstoff-Verbb., Dissert., München* [Techn. Hochsch.] **1910**, 13).

Zu S. 193, Darst. (3) unter β). — Das Verf. ist bequem und ergiebig bei folgender Arbeitsweise: Man füllt grob gepulvertes (feines klebt leicht zusammen und erschwert die weitere Einw. von Cl) Ferrosilicium in ein 1.20 m langes Porzellanrohr, sodaß ein Kanal für das Cl bleibt, erhitzt in einem Verbrennungsofen auf helle Rotglut in flottem trocknen Cl-Strom (aus $KMnO_4$ und HCl lang anhaltend und gleichmäßig) und kondensiert in einer gekühlten Vorlage mit $CaCl_2$-Rohr. Bei nicht zu heftigem Durchleiten von Cl gelangt fast kein $FeCl_3$ in die Vorlage. Ausbeute $^1/_4$ l in 1 Stunde. Man entfernt $FeCl_3$ durch Fraktionierung, Cl durch mehrtägiges Stehenlassen mit Cu und Trennung des $CuCl_2$ durch fraktionierte Dest. unter Auffangen des bei 59° übergehenden Anteils. Schütteln mit Hg, Stehenlassen und Abdestillieren von Hg und HgCl ist zu teuer. Die B.-Temp. des $SiCl_4$ wird durch Ggw. von S herabgedrückt. Bei 300° geht die Rk. ziemlich flott vor sich (schon bei 150° entsteht $SiCl_4$). Da S wegen der leichten Entstehung (schon bei gewöhnlicher Temp.) und Flüchtigkeit des S_2Cl_2 bald verschwindet, leitet man das Destillat wiederholt bei 300° mit Cl über das Ferrosilicium, dest. fraktioniert (bei 58° bis 65° hauptsächlich $SiCl_4$, bei 65° bis 130° stark schwefelhaltiges $SiCl_4$, bei 130° bis 136° hauptsächlich S_2Cl_2; weitere Fraktionierung entfernt den S, der wohl gebunden vorliegt, nicht), läßt die beiden ersten Fraktionen einen Tag über Kupferspähnen stehen, bis die gelbe Farbe verschwunden ist und dest. bei 59°. Die zweite Fraktion gibt ungleich weniger $SiCl_4$ als die erste; die Verarbeitung der dritten lohnt sich nicht. Lay (*Dissert.*, 14). Auch Ggw. von H beschleunigt die Bildung. Lay (*Dissert.*, 19).

γ) *Physikalische Eigenschaften.* — Zu S. 194, Z. 15 v. o. — Ausdehnungsmodulus, spez. Kohäsion, Oberflächenspannung und Molekulargröße: Walden (*Z. physik. Chem.* **65**, (1908) 129; *C.-B.* **1909** I, 888). Zusammenhang der Oberflächenspannung mit dem Binnendruck und van der Waals Größen a und b: I. Traube (*Z. physik. Chem.* **68**, 289; *C.-B.* **1910** I, 400). — Theorie der übereinstimmenden Zustände: Goldhammer (*Z. physik. Chem.* **71**, 637; *C.-B.* **1910** I, 2050).

Zu S. 194, Z. 5 v. u. — Molek. Diamagnetismus und molek. magnetische Empfindlichkeit: Pascal (*Compt. rend.* **152**, 862; *C.-B.* **1911** I, 1540).

δ) *Chemisches Verhalten.* 3. *Gegen Metalle und andere elementare Stoffe.* — Zu S. 196, Z. 8 v. u. — Bei den höchsten Tempp. indifferent gegen Kohlenstoff. Ruff (*Ber.* **43**, 1564; *C.-B.* **1910** II, 181). Wird durch Kohle nur in Ggw. von H zers.; man erhält bei 1700° eine dünne Schicht von SiC_2, auf der sich harte Kristalle von Si absetzen; bei 1925° entsteht nur SiC_2; in Ggw. von Bzl.-Dampf bildet sich Carbid mit überschüssigem C in wechselnder Menge. Pring u. Fielding (*J. Chem. Soc.* **95**, 1497; *C.-B.* **1909** II, 1525).

Auf S. 196, Z. 7 v. u. lies:

4. *Gegen Oxyde, Salze und andere anorganische Verbindungen.*

Zu S. 197, Ende des ersten Absatzes. — N_2H_4 gibt, wenn nicht verd. unter sehr heftiger Rk., die Verb.(?) $SiCl_4,4N_2H_4$ [s. diese weiter unten], gleichgültig, welcher der Stoffe im Überschuß ist. — $NaNH_2$ verhält sich ähnlich wie Na; namentlich beim Erhitzen auf 150° findet weit gehende Zers. statt, wobei aus $SiCl_4$ ein Teil des Si in elementarer Form abgeschieden wird, und ein Gemenge von NH_4Cl und $SiCl_4,6NH_3$ sublimiert. [Einzelheiten im Original.] Lay (*Dissert.*, 70, 62).

B. *Siliciumchloroform.* $SiHCl_3$. a) *Bildung und Darstellung.* — Zu S. 198, Ende des ersten Absatzes. — Beim Überleiten von $SiCl_4$-Dämpfen über Calciumhydrid unterhalb Rotglut in geringer Menge. Besson u. Fournier. — Als Hauptprod. bei der Einw. von trocknem HCl auf SiS [s. S. 1265] bei 240° bis 260°. L. Cambi (*Atti dei Linc.* [5] **20** I, 436; *C.-B.* **1911** I, 264).

c) *Chemisches Verhalten.* — Zu S. 198, Z. 9 von Abschnitt B,c). — Durch Einw. dunkler elektrischer Entladungen auf ein Gemisch von trockenem H und $SiHCl_3$-Dämpfen entsteht [vgl. a. unter A,a) (S. 1267)] eine ölige, gelbliche Fl., die aus einem Gemisch von mehr oder weniger kondensierten Siliciumchloriden der Reihe Si_nCl_{2n+2} besteht. Auch im langsamen HCl-Strome bilden sich anscheinend geringe Mengen ungesättigter Verbb. [Über den Destillationsrückstand vgl. das Original]. Besson u. Fournier (*Compt. rend.* **148**, 839; **149**, 34; *C.-B.* **1909** I, 1742; II, 582). Sättigt man $SiHCl_3$ bei etwa —80° mit reinem, trockenem O, schließt die Röhre und setzt sie einige Tage dem Sonnenlichte aus, so wird O unter Entw. von HCl gebunden, und es entsteht ein Gemisch von Siliciumoxychloriden, in der Hauptsache Si_2OCl_6 [S. 1270]. Die gleiche Rk. vollzieht sich, wenn man ozonhaltigen O unter Abkühlen auf mindestens 0° in $SiHCl_3$ einleitet. Besson u. Fournier (*Compt. rend.* **148**, 1192; *C.-B.* **1909** II, 104).

Zu S. 198, letzte Zeile. — NO_2 reagiert, selbst bei Abkühlung beider Körper durch ein Gemisch von festem CO_2 und A., unter heftiger Explosion. Die Rk., bei der 2NOCl und HCl entstehen, läßt sich gefahrlos machen durch vorheriges Auflösen beider Verbb. in CCl_4 und Mischen beider Lsgg. bei —20°. Besson u. Fournier.

Zu S. 199, Z. 1 v. o. — SO_3 wirkt in der Kälte langsam ein, im Rohr bei 100° explosionsartig unter B. von SO_2, $S_2O_5Cl_2$, SO_3HCl, Schwefeloxy-

chloriden und hochmolekularen Siliciumoxychloriden. [Näheres und besondere Beobachtungen in einem einzelnen Fall im Original.] Besson u. Fournier.

Zu S. 199, Z. 10 des zweiten Absatzes. — Geschm. CrO_3 wirkt bei gewöhnlicher Temp. nur mäßig ein, wobei unter Rotfärbung der Fl. HCl und Chromylchlorid entsteht. Im Rohr bei 100° bilden sich Cr_3OCl_7 [s. dieses] und Siliciumoxychloride, darunter Si_2OCl_6 [s. unten]. Besson u. Fournier.

C. *Silicomethylenchlorid.* SiH_2Cl_2. — Zu Abschnitt C. auf S. 199. — Darst. und meiste Eigenschaften wie bei SiH_3Cl [s. unten]. — Bei der Darst. bildete sich einmal, wahrscheinlich aus einer schwefelhaltigen Beimengung des amorphen Si, eine bei etwa −25° sd. Verb., die bei der Zers. durch W. H_2S entwickelte. — Kp. gegen +12°. Durch dunkle elektrische Entladungen entstehen in der Hauptsache nur gesättigte Siliciumchloride. Besson u. Fournier (*Compt. rend.* **148**, 555; *C.-B.* **1909** I, 1225).

Auf S. 199 ist vor Abschnitt D. einzufügen:

C[1]. *Silicomethylchlorid.* SiH_3Cl. — Entsteht gemeinsam mit Verb. C. beim Überleiten von HCl-Gas über amorphes Si bei verhältnismäßig niedriger Temp.; nicht beim Überleiten von $SiCl_4$-Dämpfen über Calciumhydrid [vgl. $SiHCl_3$ (S. 1269)]. — Farblose sehr bewegliche Fl. Kp. gegen −10°. Bildet mit Luft explosive Gasgemische. Verhält sich gegen dunkle elektrische Entladungen wie SiH_2Cl_2. Wird durch W. und Alkalien unter Entw. von H zers. Besson u. Fournier.

D. *Siliciumoxychloride.* a) Si_2OCl_6. — Zu S. 199, Z. 3 v. u. — 3. Entsteht neben anderen Siliciumoxychloriden bei der Einw. von O oder CrO_3 auf $SiHCl_3$. [Näheres s. dort und im Original.] Besson u. Fournier (*Compt. rend.* **148**, 1192; *C.-B.* **1909** II, 104).

c) *Verbindung von* SiO_2 *mit* HCl[?]. — Zu S. 200, Z. 10 v. u. — Chlorhaltige Kieselsäure gibt im Verbrennungsrohr und im Gebläse, also in der Hitze, nur einen Teil des Cl ab, sofort aber praktisch, auch nach dem Glühen, fast sämtliches, wenn sie mit W. gekocht wird. Bei Tempp. über 1000° wird Cl völlig ausgetrieben. Jordis (*J. prakt. Chem.* [2] **81**, 289; *C.-B.* **1910** I, 1576).

Auf S. 200 lies hinter Abschnitt D.:

E. *Silicium, Chlor und Stickstoff.* $Si_5N_6Cl_2$. — Diese Verb., der zuerst die Formel $Si_8HN_{10}Cl_3$ gegeben wurde, wollen Schützenberger u. Colson (*Compt. rend.* **92**, (1881) 1508) durch Erhitzen von $SiCl_4$,$6NH_3$ in H erhalten haben [S. 175]. Sie hatten aber wohl ein Gemenge von $SiCl_4$,$6NH_3$ mit Si_2N_3H in Händen. Durch längeres und stärkeres Erhitzen entsteht eine chlorfreie Verb., Si_2N_3H [S. 1263]. Lay (*Dissert.*, 51).

F. *Silicium, Chlor, Stickstoff und Wasserstoff.* a) $Si(NH)_2.2HCl$. — Nun folgt Abschnitt E. von S. 200.

b) *Siliciumtetrachlorid-Hydrazin.* $SiCl_4$,$4N_2H_4$[?]. — Man läßt auf die milchige Emulsion von N_2H_4 in trocknem Bzl. (10 g in 300 ccm) eine Lsg. von $SiCl_4$ in Bzl. (20 g in 200 ccm) in einem mit $CaCl_2$-Rohr versehenen Kolben wirken, gießt von dem unter schwacher Erwärmung entstehenden Nd. die Fl. ab, dekantiert mehrere Male mit wasserfreiem Bzl., wäscht mit diesem in trocknem H [Apparatur im Original], preßt schnell auf Thon und läßt mehrere Tage über konz. H_2SO_4 im Vakuumexsikkator stehen. Es ist gleichgültig, ob man N_2H_4 oder $SiCl_4$ im Überschuß verwendet. Ohne Verd. durch Bzl. ist die Rk. sehr heftig. — Weißes, sich rauh anfühlendes Pulver aus gröblich konglomerierten Körnern. Bei 180-facher Vergrößerung ungefähr gleich viel doppelbrechende Nadeln ($N_2H_4.2HCl$) und rundliche amorphe Teile ($Si(N_2H_2)_2$?). die durch organische Lösungsmittel nicht zu trennen sind. Liefert beim

Erhitzen an der Luft unter Entw. weißer Dämpfe SiO_2 (quantitativ). Äußerst hygroskopisch; verwandelt sich an der Luft zunächst in eine sirupöse M., die zu einem Gemenge von $N_2H_4.2HCl$ (Nadeln) und amorpher Kieselsäure eintrocknet. W. zers. schnell zu $Si(OH)_4$, $N_2H_4.H_2O$ und $N_2H_4.2HCl$. — An freier Base gef. 20.06, 19.45, 21.63, 19.88% N_2H_4 = 2 Mol. auf 1 At. Silicium. Lay (*Dissert.*, 70).

			Lay					
	(α)		Mittel		(β)			Mittel
Si	9.30	9.18	9.24	9.25	9.53			9.39
Cl	47.24	47.48	47.36	46.32	45.92			46.12
N_2H_4	42.60	42.05	43.52	42.73	43.14	43.93	43.82	43.63
$SiCl_4,4N_2H_4$				99.33				99.14

(α) wurde mit überschüssigem $SiCl_4$, (β) mit überschüssigem Hydrazin dargestellt. Lay.

c) *Siliciumtetrachlorid-Ammoniake.* α) $SiCl_4,6NH_3$. — Zu S. 200, letzte Zeile. — Geht bei längerem Erhitzen in O-freier Atmosphäre auf 900° bis 1000° in Si_2N_3H [S. 1263] über. Lay. [Vgl. a. vorher.]

Zu S. 201, hinter Z. 3 v. o. — Für die Einheitlichkeit der Verb. spricht, daß durch Erhitzen in H kein chlorfreies Prod. zu erhalten ist, für die Ansicht, daß ein Gemenge von $Si(NH)_2$ mit $4NH_4Cl$ vorliegt, daß Vigouroux u. Hugot sämtliches Cl durch Behandeln mit fl. NH_3 [vgl. $Si(NH_2)_4$ auf S. 175] wegwaschen konnten. Doch ist letzteres kein zwingender Beweis, da das fl. NH_3 unter Druck bei 80° bis 90° angewendet wurde, also chemisch wirken konnte unter Abspaltung von NH_4Cl, das in Lsg. in fl. NH_3 fortgeführt wurde. Lay (*Dissert.*, 33). — Die von der Zus. der Br-Verb. abweichende Formel wurde bestätigt. Besson (*Compt. rend.* **100**, (1890) 240).

β) $SiCl_4,8NH_3$. — Zu S. 201, vor Abschnitt G. — Das durch Einw. von NH_3-Gas auf die Lsg. von $SiCl_4$ in Benzol in trockner N-Atm. erhaltene Prod. von vorstehender Rohformel ist ein Gemenge von $Si(NH_2)_4$ mit NH_4Cl. Lengfeld (*Am. Chem. J.* **21**, 531; *C.-B.* **1899** II, 173).

G. *Siliciumchlorsulfid.* $SiSCl_2$. — Zu S. 201, Z. 4 von Abschnitt G. — Entsteht wohl als Nebenprod. bei Einw. von Cl auf ein Gemenge von Ferrosilicium und S [vgl. $SiCl_4$ (S. 1268)]. Lay.

Silicium und Brom.

Auf S. 202 lies Abschnitt A. folgendermaßen und füge ein:

A. *Niedere Siliciumbromide.* a) Si_4Br_{10}. — Wie Si_2Br_6. — F. anscheinend 185° unter Zers. Sublimiert in der Luftleere. Besson u. Fournier (*Compt. rend.* **152**, 603; *C.-B.* **1911** I, 1275).

b) Si_3Br_8. — Wie Si_2Br_6. — F. 133°. Sublimiert in der Luftleere in kleinen sehr glänzenden Kristallen. Besson u. Fournier.

c) Si_2Br_6. — Zu S. 202, Z. 5 von Abschnitt A. — Aus $SiHBr_3$ durch dunkle elektrische Entladungen. — Weiße Kristallmasse. F. 95°, Kp. 265°. Besson u. Fournier.

B. *Siliciumtetrabromid.* $SiBr_4$. a) *Bildung und Darstellung.* — Zu S. 202, Z. 7 von Abschnitt B, a). — Die Ausbeute beim Erhitzen von frisch gefällter, mit C gemengter Kieselsäure in Bromdämpfen ist gering. Lay.

Zu S. 202, Abschnitt B, a) vorletzte Zeile. — Man läßt Bromdampf bei 60° in Ggw. von H auf Ferrosilicium wirken. Apparatur wie bei $SiCl_4$ [S. 1268]. Man füllt den Apparat zunächst vollständig mit H und schaltet dann den H-Strom auf einen mit Br gefüllten Kolben um. Er kann bei 1.2 m langer Ferrosilicium-Schicht und auf 60° erwärmtem Br flott sein, und doch wird sämtliches Br von Si und Fe gebunden. Der größte Teil des $FeBr_3$ bleibt im Rohr. Ausbeute in 2 Stunden etwa 100 ccm Rohprod. Die Reinigung von Br ist viel schwieriger als bei $SiCl_4$. Man digeriert nach dem Fraktio-

nieren längere Zeit mit Hg im Ölbade, leitet bei 60° trocknen H durch, bis die Flüssigkeit vollständig entfärbt ist, wobei außer Br etwas $SiBr_4$ entweicht, und sich an den Glaswandungen ein brauner Überzug (wohl $FeBr_3$) abscheidet, schüttelt nochmals mit Hg und dest. bei 154°. Bei Ersatz von H durch N verläuft die Rk. wesentlich träger; die beschleunigende Wrkg. von H ist vielleicht auf teilweise B. von HBr zurückzuführen. Benutzt man HBr von Anfang an, so entsteht viel Siliciumbromoform. E. Lay (*Über Silicium-Stickstoff-Wasserstoff-Verbb., Dissert., München* [Techn. Hochsch.] **1910**, 17). — Beim Überleiten eines ziemlich schnellen Stromes von trockenem HBr-Gas über amorphes Si bei etwa Rotglut und Fraktionieren. Ausbeute etwa 90%. [Vgl. vorher.] — Aus $SiHBr_3$ durch Einw. dunkler elektrischer Entladungen in heftiger Reaktion. Besson u. Fournier (*Compt. rend.* **151**, (1910) 1055; *C.-B.* **1911** I, 287).

c) *Chemisches Verhalten.* — Zu S. 203, Z. 1 v. o. — Die Dämpfe sind gegen dunkle elektrische Entladungen bei Ggw. von H (im Gegensatz zu $SiCl_4$) fast vollkommen beständig. Besson u. Fournier.

Zu S. 203, Z. 11 v. o. — Kühlt man das Rk.-Gefäß oder verd. man die aufeinander wirkenden Stoffe durch indifferente Lösungsmittel oder Gase, so entsteht $SiBr_4,6NH_3$ [s. dieses weiter unten]. Lay.

C. *Silicobromoform.* $SiHBr_3$. — Zu S. 203, Z. 4 von Abschnitt C. — Als hauptsächliches Nebenprod. neben $SiBr_4$. Besson u. Fournier. Läßt sich nicht analog $SiHJ_3$ [S. 1274] erhalten, da die Sdpp. des Bzl. und $SiHBr_3$ zu nahe beieinander liegen. Ruff (*Ber.* **41**, (1908) 3738).

Zu S. 203, Z. 12 von Abschnitt C. — Kp. 110° bis 112°. Besson u. Fournier.

Auf S. 203 ist vor Abschnitt E. einzufügen:

D^1. *Silicomethylenbromid.* SiH_2Br_2. — Bei sorgfältigem Fraktionieren des Rk.-Prod. aus Si und HBr [vgl. oben bei $SiBr_4$]. — Farblose, stark rauchende, an der Luft selbstentzündliche Fl. Kp. etwa 75°. Besson u. Fournier.

D^2. SiH_3Br[?]. — In der unterhalb 75° sd. Fraktion des Rk.-Prod. aus Si und HBr [vgl. oben bei $SiBr_4$]. Es dürfte ein Gemisch aus SiH_2Br_2 und SiH_3Br vorliegen, und der Kp. des letzteren zwischen 30° und 40° liegen. Besson u. Fournier.

Auf S. 203, Z. 4 v. u. lies:

F. *Siliciumtetrabromid-Ammoniake.* a) $SiBr_4,6NH_3$. — Die Rk.-Wärme zwischen $SiBr_4$ und NH_3 wird gemäßigt. — 1. Am besten arbeitet man in H-Atm. Man nimmt als Rk.-Gefäß eine trockne dreifach tubulierte so geräumige Flasche, daß die Luftkühlung genügt, führt durch die beiden äußeren Tuben etwa 1 cm weite |–-Röhren, die Glasstäbe zur Beseitigung von Verstopfungen enthalten, bis in die Mitte des Gefäßes, setzt in den mittleren Tubus ein weites aufrechtes Kühlrohr mit anschließendem Natronkalkröhrchen, füllt durch die eine |–-Röhre das Rk.-Gefäß völlig mit NH_3 (aus einer Bombe, mit Natronkalk getrocknet), läßt durch die andere H, der 50° w. $SiBr_4$ durchstrichen hat, treten und reguliert die Geschwindigkeit beider Gasströme so, daß NH_3 immer im Überschuß ist. Es entstehen weiße Dämpfe, die sich sehr langsam kondensieren. — 2. Ein weniger homogenes Prod. erhält man durch Einw. von NH_3 auf $SiBr_4$ in Bzl.-Lsg. Man läßt in einem 1 l-Kolben zwei |–-Röhren, eine weite mit Glasstab bis nahe zum Boden, eine engere zur Herst. eines H-Abschlusses bestimmte bis dicht unter den Stopfen treten, bringt in den Kolben 1 l mit Na getrocknetes Bzl., dest. 20 bis 30 ccm $SiBr_4$ hinein und leitet 4 bis 5 Stunden NH_3 so schnell ein, daß die Blasen gerade noch gezählt werden können. Man gießt den größten Teil des Bzl. ab und entfernt den Rest entweder (α), indem man unter Durchleiten von H

zur Trockne dest. und dann noch mehrere Stunden in der Leere von 15 bis 20 mm auf 80° erhitzt, oder (β) durch Auswaschen mit Bzl. und wasserfreiem Ae. unter Abschluß von Luftfeuchtigkeit [Apparatur im Original] und zwei- bis dreistündiges Durchsaugen trockner Luft. Wegen der Umständlichkeit der Entfernung des Bzl. ist eine geringe Zers. durch die Luftfeuchtigkeit nicht zu vermeiden. Dem, namentlich nach (α), gereinigten Prod. ist organische Substanz (Geruch, Abscheidung von C beim Erhitzen) beigemengt. — 3. Am wenigsten homogen ist das durch Einw. von NH_3 auf $SiBr_4$ direkt erhaltene Prod. Apparatur wie bei (2), nur reicht das weitere Rohr bis zur Mitte des Kolbens. Man dest. 10 bis 20 ccm $SiBr_4$ in das Rk.-Gefäß, stellt dieses in eine Kältemischung aus Eis und NaCl und läßt unter H-Abschluß einen ziemlich flotten NH_3-Strom eintreten. Ist nach 4 bis 5 Stunden der Gefäß-Inhalt zu einer weißen M. erstarrt, so wird noch so lange NH_3 eingeleitet, bis es unabsorbiert entweicht. Prod. zum Teil pulvrig, zum Teil kompakt. Lay (*Dissert.*, 19).

Weißes leichtes Pulver, nach (1) bei 180-facher Vergrößerung völlig homogen, amorph. Riecht infolge langsamer Zers. durch Luftfeuchtigkeit stark ammoniakalisch. $D.^{17}$ 2.307 (Mittel aus 2.303, 2.316, 2.302). Bei heftigem und langem Glühen wird Br vollständig, NH_3 zum größten Teil entfernt; das SiO_2 hält Spuren von N sehr fest, sodaß sich beim Erhitzen auch geringe Mengen sehr beständiger Si-N-Verbb. bilden müssen; im Strom von N und H dauert die völlige Entfernung des Br bei 1000° bis 1100° 5 bis 6 Stunden; nach achtstündigem Erhitzen auf 300° in der Leere bei 20 bis 25 mm enthält das Prod. noch 14% Br. Wesentlich leichter kann Br durch Erhitzen auf 900° im NH_3-Strom entfernt werden. [Vgl. Si_2N_3H (S. 1263).] Auch durch Erhitzen in CO_2 auf helle Rotglut entsteht ein bromfreies Prod., das oberflächlich schwarzen Anflug von C zeigt. — PbO_2 wird beim Erhitzen zu Pb reduziert unter Entweichen von Br und eines nach Pikrinchlorid riechenden Gases. $KClO_3$ gibt beim Erhitzen eine heftige Rk., die ohne Wärmezufuhr weiter verläuft, und viel Br entwickelt. — W. spaltet schon in der Kälte, schneller beim Kochen, 2 Mol. NH_3 (gef. 7.32, 7.16, 7.62, 7.43, 7.17, 7.31, 7.71, 7.64%) ab und bildet NH_4Br und $Si(OH)_4$. KOH oder NaOH treiben beim Kochen NH_3 völlig aus und bilden eine klare Lsg. von Alkalisilikat und -bromid. — Konz. HNO_3 reagiert sehr lebhaft unter Entw. von N_2O_3 und Br. Beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 wird Br in elementarer Form völlig ausgetrieben, wobei H_2SO_4 zum Teil zu SO_2 reduziert wird: $SiBr_4,6NH_3 + 5H_2SO_4 = Si(OH)_4 + 3(NH_4)_2SO_4 + 2Br_2 + 2SO_2$. Lay (*Dissert.*, 35).

Lay

	nach (1)			(2, α)			(2, β)			(3)		
			Mittel			Mittel			Mittel			Mittel
Si	6.31	6.45	6.38	7.45	7.21	7.33	6.54	6.38	6.46	6.42	6.26	6.34
Br	70.72	70.38	70.55	68.41	68.01	68.21	70.68	70.32	70.50	70.34	70.96	70.65
NH_4	22.56	22.68	22.62	21.62	21.86	21.74	22.55	22.37	22.46	22.63	22.51	22.57
$SiBr_4,6NH_3$			99.55			97.28			99.42			99.56

Der an 100 nach (2, α) fehlende Rest ist SiO_2 und organische Substanz; nach (2, β) nur Spuren von letzterer. Es ist Si : Br : NH_3 nach (1) = 1 : 3.93 : 5.98, nach (2, α) 1 : 3.30 : 4.95, nach (2, β) = 1 : 3.93 : 5.92, nach (3) = 1 : 4.09 : 6.14. Lay (*Dissert.*, 28).

b) $SiBr_4,7NH_3$. — Zu den Angaben auf S. 203 ist am Schlusse der Seite zuzufügen. — Die Darst.-Weisen unter a) ergeben keine Anhaltspunkte für das Vorhandensein von b). Lay (*Dissert.*, 33).

H. *Siliciumchlorobromide.* — Hier hinter ist auf S. 204 einzufügen:

a°) *Allgemeines.* — Ein Gemisch von 1 Mol. $SiCl_4$ und 2 At. Br mit H gibt durch dunkle elektrische Entladungen ein Gemenge von $SiCl_3Br$, $SiCl_2Br_2$ und $SiClBr_3$. $SiCl_2Br_2$ herrscht vor und erleidet in Ggw. von H durch dunkle elektrische Entladungen gleichzeitig Kondensation und Spaltung in

$SiCl_3Br$ und $SiClBr_3$. Wiederholte Einw. dunkler elektrischer Entladungen auf das Gemisch der Chlorobromide SiX_4 in Ggw. von H liefert ein nicht zu trennendes Gemisch von Chlorobromiden der Formel Si_2X_6. Besson u. Fournier (*Compt. rend.* **152**, 603; *C.-B.* **1911** I, 1275).

Silicium und Jod.

A. *Siliciumjodide.* c) SiJ_4. — Zu S. 206, Z. 7 von Abschnitt c). — Wird aus Si und J leicht erhalten, wenn man eine 59 cm lange Röhre je 12 cm von den Enden entfernt leicht nach unten biegt, in dem mittleren horizontalen Teil Si auf 500°, das eine umgebogene Ende mit dem J auf 180° erhitzt und das andere umgebogene Ende auf 15° hält. M. Guichard (*Compt. rend.* **145**, (1907) 807; *C.-B.* **1908** I, 7). — Bleibt als Hauptbestandteil des festen Rückstandes beim Erhitzen von $SiHJ_3$ bis gegen 300° und kann aus diesem (in regulären Oktaedern oder in Würfeln kristallisierend) absublimiert werden. Ruff (*Ber.* **41**, (1908) 3738). — [Bei Guichard und Ruff keine Analysen.]

B. *Siliciumjodoform.* $SiHJ_3$. — Zu S. 207, Z. 1 v. o. — Durch Aufschlämmen von SiNH [S. 176 u. 1265] in gut gekühltem CS_2 und Einleiten von wasserfreiem HJ nach $SiNH + 4HJ + NH_4J$. NH_4J kann durch Abfiltrieren entfernt werden. $SiHJ_3$ bleibt beim Eindampfen der CS_2-Lsg. neben etwas SiJ_4 zurück und wird durch Dest. in der Luftleere völlig rein erhalten. Ausbeute 16 g $SiHJ_3$ aus 12 g SiNH. — Man läßt unter Ausschluß von Feuchtigkeit eine Lsg. von 25 g $SiHCl_3$ in 150 ccm wasserfreiem Bzl. zu einer Lsg. von 125 g frisch dest. Anilin in 300 ccm Bzl. unter kräftigem Schütteln einlaufen, filtriert noch warm vom ausgeschiedenen $C_6H_5NH_2.HCl$ ab und leitet in die Lsg., die $SiH(NH.C_6H_5)_3$ enthält, unter kräftigem Schütteln HJ ein. Das Filtrat wird im CO_2-Strom unter vermindertem Druck fraktioniert. [Einzelheiten im Original.] Ausbeute 60% bis 65% der ber. — Farblose Fl. $D.^{23}$ 3.286. Erstarrt bei 8°. Zers. sich beim Erhitzen über 150° allmählich unter Entw. von H und eines flüchtigen noch jodhaltigen Siliciumhydrids. $Sdp._{760}$ der Fl. etwa 220°, der Dämpfe etwa 205°. Bei längerem Sieden steigt die Temp. von Dampf und Fl. allmählich bis gegen etwa 300°. Der Rückstand besteht dann nach dem Erkalten hauptsächlich aus festem SiJ_4 [s. oben]. Unter vermindertem Druck unzers. destillierbar. $Kp._{14}$ etwa 106°, $Kp._{22}$ etwa 111°, $Kp._{67}$ etwa 132°, $Kp._{122}$ etwa 155°. Setzt sich bei gewöhnlicher Temp. mit O langsam unter Ausscheidung von J um, wobei es wahrscheinlich vorübergehend ein in Siliciumjodoform l. Oxyjodid bildet. An der Luft brennbar. Dampf mit Luft erst bei höherer Temp. explosiv. Dabei Verbrennung zu SiO_2, J und H_2O. — Bildet unter der Einw. von Feuchtigkeit Silicoameisensäure. Mit Bzl. und CS_2 in jedem Verhältnis mischbar. — Gef. 6.98% Si, 0.25 H, 92,50 J, Summe 99.73 (ber. 6.92, 0.24, 92.83). Ruff (*Ber.* **41**, (1908) 3738).

C. *Siliciumchlorojodide.* a) *Allgemeines.* — Zu S. 207, Z. 3 v. o. — Darst. wie bei den Chlorobromiden [S. 1273]. Man ersetzt J besser durch HJ. Besson u. Fournier (*Compt. rend.* **152**, 603; *C.-B.* **1911** I, 1275).

Silicium und Phosphor.

B. *Siliciumphosphate, Silicophosphorsäuren.* b) SiO_2,P_2O_5. *Bzw.* $SiO(PO_3)_2$. *Silicylmetaphosphat.* — Hier hinter ist auf S. 208 zuzufügen:

α) *Wasserfrei.* — Zu S. 209, hinter Z. 3 v. o. — Entsteht bei der Einw. von Phosphorsäuren auf Glas oder seine einzelnen Bestandteile. [Näheres im Original]. — 1. Am leichtesten durch Erhitzen von fein gepulvertem SiO_2 im Quarzglas-Rohr mit überschüssiger Metaphosphorsäure. Glas- und Platingefäße sind ungeeignet. Es bildet sich zunächst eine klare in der Hitze leicht fl. Lsg. von SiO_2 in Metaphosphorsäure, bei weiterem Erhitzen die Verb. — 2. Aus den verschiedenen Modifikationen der Kieselsäure (krist. Quarz, Bergkristall), dem glasartigen, aus dem Schmelzfluß erhaltenen Quarz, oder auch aus wasserhaltigem Kieselsäuregel) und Phosphorsäure. — 3. Durch Erwärmen eines Gemisches von $SiCl_4$ mit Phosphorsäure im Platinschälchen. Offenbar bildet sich primär mit dem W. der H_3PO_4 zuerst Kieselsäure [weißer unl. Körper], die durch Phosphorsäure in b, α) übergeführt wird. — Kristallinische Struktur. Bei 600- bis 700-facher Vergrößerung feine Stäbchen, vielfach auch sechseckige Scheiben, in manchen Präparaten vorwiegend Oktaeder. Im Knallgasgebläse nicht schmelzbar, zers. zu SiO_2 und P_2O_5. Verliert schon bei Tempp. des Bunsenbrenners die kristallinische Struktur unter teilweiser Abgabe von P_2O_5. Enthält nach $1^1/_2$-stündigem Glühen im Platintiegel 33.6% SiO_2 und 66.3% P_2O_5. In diesem Zustande durch W. leicht angreifbar unter Lsg. von P_2O_5. Das krist. ist gegen sd. W. beständig. Beim Glühen im Wasserdampfstrome verflüchtigt sich P_2O_5, in 165 Min. [Einzelzahlen im Original] etwa 34%. Sehr beständig gegen starke Säuren. Wird durch HFl zerstört. Bei gleichzeitigem Zusatz von H_2SO_4 beim Erhitzen auf dem Wasserbade völlige Zers. ohne Hinterlassung eines Rückstandes. Wird durch Kochen mit NaOH oder Schmelzen mit der mehrfachen Menge Kaliumnatriumkarbonat aufgeschlossen. — Gef. (Mittel) 30.0% SiO_2, 70.0 P_2O_5 (ber. 29.84, 70.16). Hüttner (*Z. anorg. Chem.* **59**, 216; *C.-B.* **1908** II, 927).

β) *Wasserhaltig.* — Scheidet sich zunächst aus mit Silicylphosphat übersättigter Lsg., wie man sie bei Darst. (1) unter α) jenseits 400° erhält, beim Erkalten ab. — Amorph. Geht bei weiterem Erhitzen in α) über. Ll. in W. Aus der Lsg. beim Eindampfen klares Phosphorsäure-Kieselsäuregel. Nicht genauer untersucht. Hüttner.

Silicium und Kohlenstoff.

A. *Siliciumkarbide.* a) *Amorphes.* — Zu S. 211, hinter dem zweiten Absatz. – δ) Erwärmt man die rohe Verb. C, a, α) [S. 1276] (8 g) mit wss. KOH (10 g in 50 ccm W.) bis zum Aufhören der Gasentw. (mehrere Stunden) und läßt den Rückstand mehrere Wochen mit verd. HFl (100 g konz. und 200 g W.) stehen, so erhält man ein schön grünes Prod. von etwa der Zus. SiC. — Gef. 64.81% Si, 28.79 C, 1.74 N, 2.10 Al + Fe, 0.08 Cu, 2.48 O (aus der Differenz). L. Weiss u. Th. Engelhardt (*Z. anorg. Chem.* **65**, (1909) 95).

ε) Bildet sich aus den Elementen bei 1250° bis 1300°, sehr schnell bei etwa 1400°. Pring (*Proc. Chem. Soc.* **24**, (1908) 240; *J. Chem. Soc.* **93**, (1908) 2101; *C.-B.* **1909** I, 504).

b) *Kristallisiertes.* SiC. *Carborundum.* — Zu S. 211, Ende des vorletzten Absatzes. — Zur Reinigung behandelt man käufliches Carborundum mit $K_2S_2O_7$, schlämmt auf und wäscht mit einem Gemenge von HFl und Salpetersäure. W. G. Mixter (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **24**, 130; *C.-B.* **1907** II, 1480).

Zu S. 211, Z. 5 v. u. — Eine im elektrischen Röhrenofen bei 1500° durchgeführte Schmelze von Fe, SiO_2 und C wies nach dem Erkalten 1.37% Si und 1.11% C auf, aber kein Carborundum. H. Hanemann (*Über die Reduktion von Si aus Tiegelmater. durch geschm. kohlehaltiges Eisen, Dissert., Berlin* [Technische Hochschule] **1909**, 11).

Auf S. 212 ist hinter der letzten Zeile einzufügen:

b[1]) C_3Si_3. — Bildet sich, wenn man wie bei den Aluminiumciliciden unter Verwendung eines Graphitschiffchens verfährt. E. Kohn-Abrest (*Compt. rend.* **150**, 169; *C.-B.* **1910** I, 996). [Nicht analysiert.]

Auf S. 213 ist hinter dem zweiten Absatz einzufügen:

e) *Silicocarbide.* — Man erhitzt Metalloxyde oder diese enthaltende Erze mit Siloxikon oder mit Carborundum, vorteilhaft unter Zusatz von Flußmitteln (Al.-Verbb., $BaSO_4$, Borax, CaO, MgO, Na_2CO_3, Na_2SO_4, Kryolith, NaCl usw.), wenn nötig elektrisch. Bei Verwendung an O reicher Oxyde können kohlenstoffhaltige Substanzen beigemengt werden. — Sehr hart. Hohe D. Ziemlich leicht schmelzbar und dann leichtflüssig. Widerstandsfähig gegen die meisten Agentien. L. E. Muller u. L. H. Baraduc (*D. R.-P.* 210216 (1906); *C.-B.* **1909** II, 158).

B. *Siliciumkarbidoxyde.* — Auf S. 214 ist vor Abschnitt C. einzufügen:

g) *Sog. Silundum.* — Man erhitzt Kohlenstücke in amorphem Carborundum (mit etwas Sand) oder in einer Mischung aus Kohle und Sand im elektrischen Ofen (wie bei der Carborundum-Darst.) [mit ringförmigem Kern aus Koks als Leiter [Widerstand], N. Heym (*Elektrochem. Z.* **16**, (1909) 199)]. So kann die Kohle völlig siliciert oder nur mit einem Überzug von Silundum versehen werden. Bölling (*Chem. Ztg.* **32**, 1104; *C.-B.* **1908** II, 1957). — Silundum besteht aus C-Verbb. bzw. festen Lsgg. von größerer Kohäsion als ähnliche Körper. Entstehung (und Struktur) wissenschaftlich noch nicht geklärt. Beruht möglicherweise auf einem Gleichgewicht zwischen Si und CO nach der Gleichung: $Si + CO \rightleftarrows SiO + C$. Grau bis metallisch, mit wechselndem Gehalt an Silicium. Amberg (*Z. Elektrochem.* **15**, 725; *C.-B.* **1909** II, 1502). Sehr hart, in wechselndem Maße je nach der Temp. bei der Darst. und dem Gehalt an Si. Hoch belastbar. Der Widerstand ist wesentlich höher als der von Kohle, bei Darst. aus poröser Kohle größer als bei der aus sehr harter. Bölling. Er ändert sich mit wachsender Temp. kontinuierlich (bei Carbiden mit Zusatz von Bindemitteln sprunghaft). Bleibt bis 1700° unzers. Läßt sich auf Weißglut erhitzen und in W. abschrecken, ohne zu springen. Amberg. Nicht schmelzbar. Bei 1750° bis 1800° scheidet sich Si in Dampfform aus und verbindet sich mit dem O der Luft zu SiO_2 unter Hinterlassung von C, bzw. Graphit. Bölling. Chemische Eigenschaften ähnlich denen des Carborundums. Amberg. Widersteht h. Cl und konz. Säuren. Wird von geschm. Metallen, besonders Eisen zers. Bölling. Vgl. a. W. Heym.

C. *Verbindungen von Silicium mit Kohlenstoff und Stickstoff.* — Hier hinter lies auf S. 214:

a) *Siliciumstickstoffkarbide.* α) Si_3NC_3 (?). *Stickstoffcarbosilicid.* — Ist wahrscheinlich als grüne Verb. in den durch Erhitzen von Si in den Flammengasen eines Kohlenfeuers erhaltenden Prodd. vorhanden. Erhitzt man (ähnlich wie Deville u. Wöhler [S. 174, unten]) Si in einem Graphittiegel, der unter Ausfütterung mit Kohlenpulver in einem größeren dünnwandigen hessischen steht [andere Verss. im Original], 2 Stunden im Windofen auf höchste Weißglut, so erhält man nach dem Erkalten eine kompakte spröde M., die in den oberen Schichten grünlichblau, im Kern hellgrau ist, und beim Schmelzen mit KOH viel NH_3 abgibt. Sie enthält (Mittel aus 2 Analysen) 68.85% Si, 10.51 C, 4.02 N, 1.35 Al + Fe, 0.06 Cu, 15.21 O (aus der Differenz), besteht zu etwa $^1/_3$ aus freiem Si und enthält SiO_2. Berücksichtigt man diese, so erhält man Si : C : N = 2.80 : 3.06 : 1. Weiss u. Engelhardt (a. a. O., 90).

β) Si_2C_2N. *Carbazotsilicium.* — So lies auf S. 214 statt C.a) und füge zu. — Ist das von Deville u. Wöhler [S. 174 unten] für Siliciumnitrid gehaltene Prod.

F. *Weitere kohlenstoffhaltige Verbindungen des Siliciums.* — In den Abschnitt auf S. 217 bis 219 ist einzufügen. — Zu I.: Ruff (*Ber.* **41**, (1908) 3738). — Zu II. [dessen Titel durch „*Siliconsäuren*" zu ergänzen ist] und IV.: W. Melzer (*Ber.* **41**, 3390; *C.-B.* **1908** II, 1718). Luff u. Kipping (*Proc. Chem. Soc.* **24**, (1908) 224, 236; *J. Chem. Soc.* **93**, (1908) 2004, 2090; *C.-B.* **1909** I, 360, 525); Martin u. Kipping (*J. Chem. Soc.* **95**, 302, 489; *C.-B.* **1909** I, 1554, 1649); Kipping (*J. Chem. Soc.* **95**, 408; *C.-B.* **1909** I, 1648); Reynolds (*Proc. Chem. Soc.* **24**, 279; *J. Chem. Soc.* **95**, 505; *C.-B.* **1909** I, 1657); Kipping u. Davies (*J. Chem. Soc.* **95**, 69; *C.-B.* **1909** I, 1157); Kipping u. Hackford (*J. Chem. Soc.* **99**, 138; *C.-B.* **1911** I, 978). — Zu III, d): Methylester. L. Kahlenberg u. R. Koenig (*J. Phys. Chem.* **12**, 290; *C.-B.* **1908** II, 934). Äthylester, Einw. magnesiumorganischer Verbb. darauf. E. Khotinsky u. B. Seregenkoff (*Ber.* **41**, 2946; *C.-B.* **1908** II, 1347). — Zu V, a): 6. Einw. von 1 Mol. Magnesiumhalogenalkyl auf 1 Mol. $SiCl_4$ gibt Verbb. $RSiCl_3$. Melzer.

Silicium und Kalium.

B. *Kaliumsilikate.* c) *Spezielle Eigenschaften.* — Zu S. 221, Z. 4 v. u. — Der Sirup beginnt nach monatelangem Stehen über H_2SO_4 Krusten abzuscheiden. Sie bestehen aus dünnen plattenförmigen Kristallen mit gerader Auslöschung, lassen sich von dem anhängenden Sirup sehr schwer trennen und geben schließlich eine trockene klebende hygroskopische M., die vielleicht $2KOH.K_4SiO_4,8H_2O$ ist und sich in abs. A. braun löst. E. Jordis (*Z. anorg. Chem.* **58**, 98; *C.-B.* **1908** I, 2131).

Auf S. 223 ist vor den dritten Absatz einzufügen:

B^1. $2KOH,K_4SiO_4,8H_2O$ (?). — [Über die mögliche Existenz siehe vorher.]

E. *Kaliumsilicofluorid.* K_2SiFl_6. — Zu S. 223, Z. 2 von Abschnitt E. — Statt „Corsa" lies „A. Cossa".

Silicium und Rubidium.

Auf S. 225, Z. 2 v. o. lies:

A. *Rubidiumsilikate.* a) *Allgemeines.* — Die Zus. kann, wie die von Kaliumsilikaten, in weiten Grenzen sich ändern. Die Löslichkeit in W. ist unbestimmt begrenzt. J. M. Ordway (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **24**, (1907) 473; *C.-B.* **1908** I, 331).

b) Rb_2SiO_3. — [Nun folgt das auf S. 225 Gebrachte.]

B. *Rubidiumsilicofluorid.* Rb_2SiFl_6. — Zu S. 225, Z. 3 v. u. in diesem Abschnitt. — Schwerer l. als K_2SiFl_6. B. Gossner (*Z. Kryst.* **38**, (1904) 149).

Zu S. 225, Ende dieses Abschnitts. — Beim langsamen Erkalten einer w. gesättigten Lsg. mkr. einfach brechende Oktaeder; beim vollständigen Eintrocknen einer Lsg. bei etwa 16° vereinzelt dünne sechsseitige einachsig-negative Blättchen. Gossner.

Silicium und Lithium.

B. *Lithiumsilikate.* a) *Allgemeines.* — Zu S. 226, Z. 6 von Abschnitt B. a). — Die thermische Analyse ergibt außer dem Metasilikat keine weitere Verb., sondern nur ein Eutektikum bei 80% SiO_2 und 955°. Die mkr. Unters. zeigt zwischen 79% bis 81% ein neues Strukturelement, in dem sich $Li_2O,2SiO_2$ vermuten läßt. Die Schmelzen mit 75% bis 85% SiO_2 können leicht als stark lichtbrechende, beim Erhitzen etwa 100° unterhalb des F. entglasende

Gläser erhalten werden. Die chemische Widerstandsfähigkeit der Prodd. nimmt mit steigendem Gehalt an SiO_2 zu. E. Rieke u. K. Endell (*Sprechsaal* **43**, (1910) 683; **44**, (1911) 97; *C.-B.* **1911** I. 7, 1107). — Der Spielraum in der Zus. ist nicht so groß wie bei den Kalium- und Rubidiumsilikaten. Jedes Silikat hat in W. einen bestimmten Sättigungsgrad; das Monosilikat ist weniger l. als die an SiO_2 reicheren Verbb. Verd. Lsgg. können nur durch schnelles Verdunsten an trockener Luft oder in der Leere konz. werden, weil beim Erhitzen Ndd. entstehen, die bei der Abkühlung allerdings größtenteils wieder verschwinden. Kombinationen mit andern Alkalisilikaten, die durch Hitze oder auf andere Weise gefällt werden, sind in der Verb. etwas geändert, aber nicht dissoziiert. NH_3 gibt mit konz. Lsgg. viel SiO_2 enthaltende Ndd., die beim Lösen manchmal einen voluminösen Rückstand hinterlassen. Ordway.

b) $2Li_2O.SiO_2$. — Zu S. 226, Z. 1 von Abschnitt b). — Die Existenz der Verb. wird durch die thermische Untersuchung des Systems Li_2O-SiO_2 bestätigt. H. S. van Klooster (*Z. anorg. Chem.* **69**, (1911) 135). — Aus Li_2CO_3 und gereinigtem Sand im Platintiegel im Platinfolienofen. Rieke u. Endell. Darst. einer dem Orthosilikat völlig entsprechenden Mischung durch sukzessives Eintragen kleiner Mengen von Li_2CO_3 in eine Silikatschmelze mit geringem Li-Gehalt. Van Klooster. Durch Schmelzen von Lithiumsalzen mit SiO_2 und Cr_2O_3 sind keine Chromosilikate erhältlich. Es entsteht immer obige Verb. [Photographie des mkr. Kristallbildes im Original]. Wetberg (*C.-B. Miner.* **1908**, 519). — Bei der Zus. $2Li_2O.SiO_2$ wird bei 1100° in der Leere die Dissoziation eines Glases 2.56 $Li_2O.SiO_2$, die anfangs sehr langsam abnimmt, plötzlich sehr gering. E. Demoms (*Compt. rend.* **144**, 1116; *C.-B.* **1907** II. 284). Härte 3 bis 4 nach der Mohs'schen Skala. D_{12}^{15} 2.346. Der Schliff zeigt im polarisierten Lichte schwach doppelbrechende, parallel angeordnete Prismen mit häufiger Zwillingsbildung, die nach der Zwillingsrichtung schief auslöschen. Im Konoskop zweiachsiges Bild mit großem Achsenwinkel. Van Klooster.

Zu S. 226, Z. 3 von Abschnitt B, b). — Schmp. 1215°. Durch Pt grünlich gefärbt. Unterkühlung nur 10°. Durch W. völlig zersetzt. Rieke u. Endell. — Wird schon durch H_2O unter Abscheidung von SiO_2 zersetzt. Ist mit Li_2SiO_3 in kristallisiertem Zustande nur wenig mischbar. — Gef. 49.5% Li_2O, 49.7% SiO_2 (ber. 49.9, 50.1). Van Klooster. Gef. 50.00% Li_2O, 49.55 SiO_2 (ber. 49.88, 50.12). Wetberg.

Auf S. 226 ist hinter Abschnitt B, b) einzufügen:

b¹) $3Li_2O.2SiO_2$. — Nach der Schmelzkurve sollte bei 1000° und 57.5% SiO_2 Ortho- und Metasilikat eutektisch kristallisieren. Der Dünnschliff zeigt nur unregelmäßige Vielecke, keine eutektische Struktur, sodaß vielleicht $3Li_2O.2SiO_2$ als Verb. mit sehr geringem Maximum in der Schmelzkurve auftritt. Rieke u. Endell.

c) $Li_2O.SiO_2$. — Zu S. 226, Abschnitt c). — Die Existenz wird durch thermische Untersuchung des Systems Li_2O-SiO_2 bestätigt. Van Klooster. — Die Darst. im Hauptteil muß heißen: 1. Man erhitzt LiOH-Lsg. mit überschüssigem gefälltem SiO_2 auf 500°. — 2. Wird leicht nach der Methode von Hautefeuille u. Margottet [S. 226] erhalten. — Farblose durchsichtige lebhaft glänzende optisch positiv einachsige Kristalle. [Kristallographische Einzelheiten im Original]. G. Friedel (*Bull. soc. franç. minér.* **24**, (1910) 143). Rhomboedrische Prismen. $a : c = 1 : 0.6681$; $\alpha = 107°48'$. Näheres bei Friedel (a. a. O.) und P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II. 227). Glimmerartige Kristalle mit hohem Brechungsindex und sehr hoher Doppelbrechung mit Polarisationsfarben 3. und 4. Ordnung. Wallace (*Z. anorg. Chem.* **63**, 1; *C.-B.* **1909** II. 415). Die optische Unters. eines Dünnschliffes einer Silikatschmelze von der Zus. des Li_2SiO_3 bestätigt die Angaben von Wallace. Im konvergenten Licht wurde außerdem das Achsenbild eines zweiachsigen Kristalls beobachtet, dessen Achsenzentren nicht im Gesichtsfeld lagen. Die Achsenebene liegt parallel der Ebene (010). Li_2SiO_3 vermag isomorph bis zu 24.3% SiO_2 aufzu-

nehmen. H. S. VAN KLOOSTER. Stark licht- und doppelbrechend mit gerader Auslöschung. RIEKE u. ENDELL. $D.^{18}$ 2.61. Schmp. 1168°. WALLACE. Schmp. 1180°. Konnte trotz starker Fähigkeit zu Unterkühlungen (etwa 85°) nicht als Glas erhalten werden. RIEKE u. ENDELL. Dekrepitiert etwas unter Rotglut, ohne W. abzugeben und ohne nach dem Erkalten andere optische Eigenschaften zu zeigen. FRIEDEL. Bei 1300° in der Leere wird die Dissoziationsgeschwindigkeit ständig kleiner, bis sie bei der Zus. $Li_2O,5SiO_2$ sich schnell vermindert. Bei genügend langer Erhitzungsdauer wird wohl reines SiO_2 zu erhalten sein. DEROME. K. W. greift kaum an. FRIEDEL. Gegen W. beständiger als die anderen Alkalimetasilikate. RIEKE u. ENDELL. — Gef. nach (1) (im Mittel aus mehreren übereinstimmenden Verss.) 32.9% Li_2O, 67.1 SiO_2; nach (2) 33.2 LiO_2, 66.5 SiO_2. FRIEDEL.

Auf S. 226 ist hinter Abschnitt c) einzufügen:

c[1]) $Li_2O,2SiO_2$. — S. unter a).

d) $Li_2O,5SiO_2$[?]. — Zu S. 226, Z. 10 v. u. — Nach den Ergebnissen der thermischen Unters. des Systems Li_2O-SiO_2 als Verb. nicht vorhanden. VAN KLOOSTER. [S. a. unter c).]

Auf S. 227 ist vor „Silicium und Natrium" einzufügen:

D. *Silicium, Lithium und Bor.* — Nach der thermischen Unters. des Systems Li_2SiO_3 — $LiBO_2$ dürfte die Grenzkonz., bis zu welcher $LiBO_2$ mit Li_2SiO_3 Mischkristalle bildet, bei etwa 24% Li_2SiO_3 liegen. Li_2SiO_3 nimmt etwa 9% $LiBO_2$ isomorph auf. VAN KLOOSTER.

E. *Silicium, Lithium und Kalium.* — Li_2SiO_3 gibt mit K_2SiO_3 reines Glas von 0 bis 40% Li_2SiO_3, teilweise krist. bei 50%, völlig krist. von 60% bis 100%. WALLACE.

Silicium und Natrium.

B. *Natriumsilikate.* — Zu S. 227, Z. 3 von Abschnitt B. — Geschichtliches über Wasserglas, fabrikmäßige Darst., Eigenschaften und Verwendung, namentlich für künstliche Steine und Mineralfarben: LENGLEN (*Rev. gén. Chim. pure appl.* **11**, (1908) 82). Darst. und Unters. von Wasserglas; Verwendung in der Seifenindustrie: J. DAVIDSOHN u. G. WEBER (*Seifensieder-Ztg.* **35**, (1908) 775, 798).

a) *Darstellung durch Schmelzen.* 1. *Allgemeines.* — Zu S. 227, Z. 6 von Abschnitt B, a). — Gemische von Na_2CO_3 und SiO_2 reagieren bereits bei etwa 700° unter B. von Natriumsilikat, also unterhalb des Schmp. jedes der beiden Bestandteile der Gemische und der entstandenen Verbb. Auf Na_2SO_4 wirkt SiO_2 bei 1120° bis 1130° unter B. von Natriumsilikat zers. ein. J. W. COBB (*J. Soc. Chem. Ind.* **29**, 399; *C.-B.* **1910** I, 2144).

2. *Spezielles.* — Zu S. 229, Z. 2 v. o. — α°) 1 Mol. SiO_2 auf 8 Mol. NaOH. — In der Schmelze große glasklare Kristallblätter von wahrscheinlich Na_4SiO_4. Der Silbertiegel wird beim Schmelzen stark angegriffen. Das Gel setzt sich beim Erkalten als Schlamm ab. Die weißlichgraue M. zerfließt in wenig W. unter Abscheidung eines bräunlichen voluminösen Körpers, wird durch viel W. unter Verminderung des Vol. schwarz; enthält 1.296×10^{-4} Ag : 1NaOH. Zusatz von Kieselsäure bildet bräunliches schlammiges Silbersilikat. Bei $^1/_{10}$ molekelweisem Zusatz entsteheu zuerst feine Nadeln, dann stark lichtbrechende glänzende Prismen, endlich die oben erwähnten großen Blätter. E. JORDIS (*Z. anorg. Chem.* **58**, 98; *C.-B.* **1908** I, 2131).

α) Gleiche Mol. von SiO_2 und Na_2O. — Zu S. 229, Z. 8 v. o. — Beim Erhitzen eines Gemisches von Na_2CO_3 und SiO_2 ist die bei 700° eintretende Rk. bei 950° mit der B. eines zersetzlichen Natriumsilikats (Na_2SiO_3) beendet; weitere chemische Umsetzungen treten bei Steigerung der Temp. nicht ein. COBB.

Zu S. 229, Ende des ersten Absatzes. – Fasern, scheinbar große Sphärolithe; wahrscheinlich monoklin. Na_2SiO_3 aus krist. Hydrat gibt im Gegensatz zu dem aus Na_2CO_3 und SiO_2 Kristalle erst nach mehrmaligem Erhitzen und Abkühlen. F. 1018°. Wallace (*Z. anorg. Chem.* **63**, 1; *C.-B.* **1909** II, 415).

Zu S. 229, Ende des zweiten Absatzes. — Bildet mit SiO_2 Mischkristalle, deren Existenzgebiet infolge Glasbildung sehr eingeschränkt ist. Wallace.

Auf S. 229 ist hinter ε) einzufügen:

ζ) 10 Mol. SiO_2 auf 1 Mol. Na_2CO_3. — Ein Gemisch aus 1 Mol. Na_2CO_3 und 10 Mol. SiO_2 bildet bei 1150° zersetzliches $Na_2O,4SiO_2$ und ein nicht zersetzliches vermutlich an SiO_2 reicheres Silikat. Cobb.

b) *Darstellung auf nassem Wege.* 1. *Allgemeines.* — Zu S. 229, Z. 4 v. u. — SiO_2 enthaltendes Material wird mit einem Sinterungsmittel (Borsäure) (2 : 1) erhitzt und dunkelrotglühend mit einer Lsg. von 1 bis 2 T. NaCl und 2 T. NH_3 in 40 T. W. übergossen. K. von Schmoll (*D. R.-P.* 226791 (1909); *C.-B.* **1910** II, 1344).

2. *Spezielles. Verhalten der Lösungen.* — Zu S. 231, Z. 1 des zweiten Absatzes. — Lsgg. von Na_2SiO_3 verhalten sich genau wie die von $Na_2Si_2O_5$ und $2NaHSiO_3$, die analytisch identisch sind. Man darf daher in ihnen ein einheitliches Anion, vielleicht Si_2O_5'' annehmen. E. Jordis u. W. Hennis (*J. prakt. Chem.* [2] **77**, 238; *C.-B.* **1908** I, 1367).

Zu S. 231, Ende des zweiten Absatzes. — Die beim Vermischen von $CaCO_3$ mit Wasserglas-Lsg. eintretende Erhärtung ist in der Abscheidung von SiO_2, die abhängig ist von der Einw. des CO_2 und dem W.-Verluste an der Luft, begründet. Das $CaCO_3$ bildet hauptsächlich einen Ausfüllungsstoff und reagiert nur in sehr geringem Maße mit der Wasserglas-Lsg. Mischungen mit $SrCO_3$ und $BaCO_3$ zeigen das gleiche Verhalten. Kallauner (*Chem.-Ztg.* **33**, 1174; *C.-B.* **1909** II, 2124).

D. *Natriumsilicofluorid.* Na_2SiFl_6. — Zu S. 235, Z. 10 v. o. — Durch Einw. von H_2SiFl_6 auf Glas hexagonale Bipyramiden mit untergeordnetem Prisma, rhombische Drillinge. Bertrand (*Bull. soc. franç. minér.* **3**, (1880) 57; *Z. Kryst.* **5**, (1881) 410).

Zu S. 235, Z. 21 v. o. — Ist in Salz-Lsgg. [Zahlen für NaCl im Original] viel schwieriger als in W. löslich. F. Stolba (*J. prakt. Chem.* **96**, (1865) 26).

Auf S. 235 ist vor Abschnitt E. einzufügen:

D[1]. *Natrium, Silicium und Bor.* — Die thermische Unters. des Systems Na_2SiO_3-$NaBO_2$ ergibt geringe Mischbarkeit in festem Zustande. Die Grenzen der Mischungslücke liegen bei etwa 4° und 95% $NaBO_2$. H. S. van Klooster (*Z. anorg. Chem.* **69**, (1911) 135).

F. *Lithiumnatriumsilikat.* — Zu S. 237, Z. 1 von Abschnitt F. — Na_2SiO_3 und Li_2SiO_3 bilden eine lückenlose Reihe von Mischkristallen, wie die thermische Unters. des binären Systems Na_2SiO_3-Li_2SiO_3 und die mkr. mittels Dünnschliffs ergeben. Wallace.

Silicium und Baryum.

A. *Baryumsilicide.* — Gleich hierhinter lies auf S. 237:

A[1]. *Allgemeines.* — $BaSi_2$ ist das einzige Silicid, das Ba in Ggw. von überschüssigem Si bildet. O. Hönigschmid (*Monatsh.* **30**, 497; *C.-B.* **1909** II, 1308). Die Formel ist nur in Analogie mit $CaSi_2$ aufgestellt. Bisher ist kein bestimmtes Silicid rein isoliert worden. Die Darst. ist viel schwieriger als die der Calciumsilicide. R. Frilley (*Rev. Mét.* **8**, (1911) 531).

A². *Bestimmte Verbindungen.* a) $BaSi_2$. — Zu S. 237, Z. 3 von Abschnitt A, a). — Die Methode von Bradley führt nicht zum Ziel. Das Baryumsilikat fließt nach unten und trennt sich von dem Kohlenstoff. Frilley. — 2. Aus BaO und Si wie $CaSi_2$ [S. 1283 unten]. Goldschmidt (*D. R.-P.* 199193 (1907); *C.-B.* **1908** II, 271). So sehr unrein [vgl. Analysen]. Hönigschmid. — 3. Bei der Zündung eines Gemisches von BaO_2 mit Si unter außerordentlich heftiger Rk., die durch Verwendung größerer Stücke BaO_2 anstatt Pulvers gemildert werden kann. An Stelle von Si kann man auch die Silicide des Fe oder Ti oder Ti_2Si_3 benutzen. Askenasy u. Ponnaz (*Z. Elektrochem.* **14**, (1908) 810; *C.-B.* **1909** I, 259). Man verfährt ebenso mit einem Gemisch von BaO_2 und BaO: $BaO_2 + 2BaO + 3Si = BaSi_2 + (BaO)_2SiO_2$. Merck (*D. R.-P.* 215609 (1909); *C.-B.* **1909** II, 1708). Das Si wird durch Ferrosilicium ersetzt. Merck (*D. R.-P.* 217551 (1909); *C.-B.* **1910** I, 488). — 4. Man erhitzt im elektrischen Ofen ein Gemenge von SiO_2 und BaC_2 mit α) C oder besser β) Al, z. B. α) 600 T. SiO_2, 800 BaC_2, 125 C; β) 700 T. SiO_2, 900 BaC_2, 200 Al. Die stahlgraue, sehr spröde und sehr wenig schmelzbare M., die nach α) 37.24% Ba, 59.12 Si, 2.82 Fe, nach β) 47.56 Ba, 42.71 Si, 6.70 Al, 2.09 Fe hat, wird mit h. sehr verd. NaOH behandelt. Frilley. — 5. Schmelzen einer Mischung aus $BaCl_2$, SiO_2 und C liefert kein Silicid. Frilley.

Zu S. 237, Ende von Abschnitt A, a). — Das nach (2) dargestellte wird schon leicht durch W. unter Entw. von H, ebenso durch schwache Säuren, wie verd. Essigsäure, unter Abscheidung eines weißen Siliciumoxyds zers. Verd. und konz. HCl entwickelt dabei lebhaft selbstentzündlichen Siliciumwasserstoff. ($CaSi_2$ liefert bei gleicher Rk. gelbes Silicon). Hönigschmid. — Das nach (3) erhaltene liefert mit W. H, mit HCl selbstentzündlichen Siliciumwasserstoff. Dem Rk.-Gemisch unter (3) beigemengtes Fe schmilzt, ohne größere Mengen Si aufzunehmen; auch Cu wird geschmolzen; schwer reduzierbare Metalloxyde, wie Cr_2O_3, werden reduziert. Askenasy u. Ponnaz. — Der Rückstand nach (4, α) wird von k. Cl, Br, J nicht angegriffen. Aufwerfen auf schm. Alkali bewirkt Explosion. W. zers. langsam. NH_3 greift nicht an. Konz. NaOH zers. schnell unter Entw. von H. Lsgg. von Br und J bringen zum Erglühen und lösen ohne Gasentw. HNO_3, H_2SO_4, H_3PO_4 entwickeln selbstentzündlichen Siliciumwasserstoff; HFl und HCl sehr heftig. Essigsäure löst ohne Entw. von selbstentzündlichem Gas. CrO_3-Lsg. verhält sich wie Br-Lsg. Frilley. — W. greift schneller als die Silicide des Si und Ca an. Moissan (*Traité chim. min., Paris* **1904**, III, 680).

	Hönigschmid Gefunden nach (2).						Hönigschmid (nach Abrechnung des freien Si und des Eisensilicids)	
	I.	Ia.	II.	IIa.				
Ba	26.3		25.8		Ba	70.7	70.9	70.2
Gesamt-Si	52.8		53.5		Si	29.3	29.0	28.2
Freies Si		20.2		22.8	$BaSi_2$	100.0	99.9	98.4
Fe	20.9		20.1					

Gef. in dem Rückstand nach (4, α) 63.24% Ba. 31.96 Si, 4.76 Fe. Nimmt man Fe als $FeSi_2$ an, so erhält man 69.5% Ba (ber. 70.95). Frilley.

B. *Baryumsilikate.* — Hier hinter ist auf S. 237 einzufügen:

B¹. *Allgemeines.* — Zu S. 238, Z. 4 v. o. — SiO_2 zers. $BaSO_4$ bei höheren Tempp. unter B. von Silikaten. Mostowitsch (*Metall.* **6**, 450; *C.-B.* **1909** II, 1038).

B². *Bestimmte Verbindungen.*

b) $BaSiO_3$. *Baryummetasilikat.* 1. *Wasserfrei.* — Zu S. 238, Z. 10 von Abschnitt b, 1.). — Nur eine Kristallart. [S. dagegen Stein auf S. 238]. Polarisationsfarben schwächer als beim Ca- und Sr-Salz. $D.^{18}$ 4.44. F. 1490°. Wallace (*Z.*

anorg. Chem. **63**, 1; *C.-B.* **1909** II, 416). Schliffe der Schmelzen von $BaSiO_3$ zeigen im durchfallenden Licht inhomogene Struktur: sie bilden ein Gemisch hellglänzender breiter Tafeln mit feineren Kriställchen, die viel schwächer auf das polarisierte Licht einwirken. F. 1438°. P. Lebedew (*Z. anorg. Chem.* **70**, 319; *C.-B.* **1911** II, 662).

2. *Wasserhaltig.* β) *Mit 6 oder 7 Mol.* H_2O. — Hier hinter ist auf S. 238, Z. 3 v. u. einzufügen. — Die Formel mit 6 Mol. H_2O ist vorzuziehen. Ist vielleicht $BaH_2SiO_4,5H_2O$, analog dem Dioptas CaH_2SiO_4. Identisch damit ist wahrscheinlich die von Saussure (*Ann. Chim. Phys.* **44**, (1830) 23) erhaltene, häufig als Baryumperoxydhydrat beschriebene Verb. W. Wahl (*Z. Kryst.* **36**, (1902) 156).

Zu S. 239, Z. 1 v. o. — Hinter (*Compt. rend.* **92**, (1881) 931) ist einzufügen. — Wahl.

Zu S. 239, Z. 4 v. o. — Aus einer Suspension von amorpher Kieselsäure in verd. $Ba(OH)_2$-Lsg. erhält man etwa 1 mm lange Nädelchen, D. 2.586. Die Kristalle bilden sich auf einer harten Kruste von zusammengebackter Kieselsäure, sodaß es schwer ist, die Verb. in einiger Menge rein zu erhalten. Deshalb besser: Man zerreibt die Kieselsäure sehr fein, schlämmt in W. auf, gibt in kleinen Anteilen zur $Ba(OH)_2$-Lsg. und läßt bei einigen Graden über 0 stehen. Einige cm große fächerförmige Kristallaggregate. Scheint sich bei niedriger Temp. schneller als bei höherer zu bilden, doch ist eine Temp. unter +10°, wie es Saussure angibt, für die B. nicht nötig. Wahl.

Zu S. 239, in den Schluß des ersten Absatzes entsprechend einzufügen. — D. (in Methylenjodid, Westphal'sche Wage) 2.585 (Prod. 1), 2.604 (Prod. 2), 2.586 [s. oben]. — a : b : c = 0.42832 : 1 : 1.12513 (Prod. 1), = 0.42945 : 1 : 1.12809 (Prod. 2). Optisch negativ. Die Ebene der optischen Achsen geht durch die c- und die a-Achse. Spitze Bisectrix ist die a-Achse. $\rho < \nu$. $2E = 60°46'$ (rot), $65°54'$ (grün). $2H_a = 40°6'30''$, daraus ber. $2V_a = 39°40'8''$ und $2E = 63°21'36''$. Brechungsexponent γ und β für Na-Licht 1.548. — Verliert unter 80° 75.6 % des H_2O, bei 150° 82.3 % (etwa 5 Mol.); das Gewicht bleibt dann und auch nach längerem Erhitzen auf 180° konstant; der Rest des H_2O entweicht erst bei schwachem Glühen. — Sd. W. entfernt einen Teil des Ba. — Löslichkeit in 1.58 %ig. $Ba(OH)_2$-Lsg. 1 : 4409. — Beim Eindunsten mit verd. HCl geht Ba völlig in Lsg.; der allergrößte Teil des SiO_2 bleibt ungelöst, meist in der ursprünglichen Form der Kristalle, zurück. Wahl.

Zu der Analysen-Tabelle auf S. 239:

	$BaSiO_3$, $6H_2O$	$BaSiO_3$, $7H_2O$		Wahl	
			1.	2a.	2b.
BaO	47.58	45.1	46.79	46.70	46.02
SiO_2	18.75	17.8	18.81	19.00	19.15
H_2O	33.67	37.1	33.61	33.80	33.68
Verunreinigungen			1.20	0.45	1.35
	100.00	100.0	100.41	99.95	100.20

Die Flaschen 1. und 2. hatten sehr lange (höchstens 12 Jahre) bei Zimmertemp. verschlossen gestanden. Im BaO ist etwas SiO enthalten, bei 2b. 0.21 %. Die Verunreinigungen bestanden bei 1. aus 1.20 Fe und K_2O, Na_2O, CaO in Spuren; bei 2a. aus 0.45 CaO und K_2O, Na_2O in Spuren, bei 2b. aus 0.38 K_2O, 0.52 Na_2O, 0.45 CaO. Wahl. — [Bei 1. ist im Original zu 100.33 addiert.]

C. $BaSiFl_6$. *Baryumsilicofluorid.* — Zu S. 239, Z. 2 v. u. — Mkr. spitze Rhomboeder {100} ($\alpha = 69°15'$) oder $\{6\bar{1}\bar{1}\}$ (α beob. 45°, ber. 45°18') oder noch spitzere $\{11\bar{1}\}$ (α beob. 39°40', ber. 40°22'), die häufig Zwillinge nach {100} bilden; aus der Lsg. der Verb. in verd. HCl auch hexagonale Prismen mit einem Rhomboeder am Ende. Haushofer (*Z. Kryst.* **4**, (1880) 53). S. a. P. Goth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1906**, I, 548).

Auf S. 240 ist hinter Abschnitt D. einzufügen:

E. *Silicium, Baryum und Lithium.* — $BaSiO_3$ bildet mit Li_2SiO_3 Mischkristalle mit einer Lücke von 35 % bis 92 % $BaSiO_3$. Wallace.

F. *Natriumbaryumsilikat.* — So lies auf S. 240, und füge auf Z. 1 von Abschnitt E. ein. — $BaSiO_3$ bildet mit Na_2SiO_3 eine lückenlose Reihe von Mischkristallen. WALLACE.

Silicium und Strontium.

A. *Strontiumsilicide.* — Gleich hier hinter lies auf S. 240:

a) *Allgemeines.* — Bisher ist keine Verb. isoliert worden. Die Formel $SrSi_2$ ist in Analogie mit $CaSi_2$ aufgestellt. FRILLEY (a. a. O., 532).

b) $SrSi_2$. Zu S. 240, Z. 1 von Abschnitt A. — 1. Im elektrischen Ofen aus SrO und Si wie $CaSi_2$ [s. unten]. GOLDSCHMIDT (*D. R.-P.* 199193 (1907); *C.-B.* **1908** II, 271). — 2. [Nun folgt Z. 1 und 2 des Abschnitts A. auf S. 240.]

Zu S. 240, Z. 3 von Abschnitt A. — Nach (2) [BRADLEY] nicht erhältlich. Auch die Schmelze eines an Si sehr reichen Eisensilicids liefert nicht die Verb. FRILLEY.

Zu S. 240, Z. 5 von Abschnitt A. — 4. Man schm. im elektrischen Ofen ein Gemenge aus SrC_2, SiO_2 und Al, z. B. 700, 700, 200 T. Ersatz von Al durch C gibt ein ziemlich unschmelzbares Magma mit metallischen Kügelchen. FRILLEY.

Zu S. 240, Ende von Abschnitt A. — Nach (4) gef. 14.9% Sr, 76.9 Si, 1.8 Al, 3.7 Fe und 37.8 Sr, 56.5 Si, 1.6 Al, 3.1 Fe. Da die zweite Legierung durch verd. NaOH nicht angegriffen wird, kann man sämtliches Si als gebunden, also Fe als $FeSi_2$ annehmen. Dann hat man 58.5 Sr, 41.5 Si (ber. für $SrSi_2$ 39.33 Si). FRILLEY.

B. *Strontiumsilikate.* b) $SrSiO_3$. *Strontiummetasilikat.* α) *Wasserfrei.* — Zu S. 241, Ende von Abschnitt b, α). — Doppelbrechende dem $CaSiO_3$ ähnliche Prismen. Schmp. 1529°. WALLACE.

Auf S. 242 ist vor „Silicium und Calcium" einzufügen:

D. *Silicium, Strontium und Lithium.* — $SrSiO_3$ bildet mit Li_2SiO_3 Mischkristalle mit einer Lücke von 22% bis 92% $SrSiO_3$. WALLACE.

E. *Silicium, Strontium und Natrium.* — $SrSiO_3$ bildet mit Na_2SiO_3 eine lückenlose Reihe von Mischkristallen. WALLACE.

Silicium und Calcium.

A. *Calciumsilicide.* — Gleich hier hinter ist auf S. 242 einzufügen [Verb. A. auf S. 242 wird A, e).]:

a) *Allgemeines und Verbindungen von wechselnder Zusammensetzung.* — Über die Formulierung der Ca-Silicide siehe KOLB (*Z. anorg. Chem.* **64**, (1909) 342) [vgl. a. HÖNIGSCHMID (*Z. anorg. Chem.* **66**, 414; *C.-B.* **1910** I, 2066)] und KOLB (*Z. anorg. Chem.* **68**, 297; *C.-B.* **1910** II, 1863). [Zu diesem Abschnitt gehört auch Verschiedenes von Abschnitt A. auf S. 242 bis S. 244.] — Ca verbindet sich mit Si unmittelbar. MOISSAN (*Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 865; *Ann. Chim. Phys.* [7] **18**, (1899) 289). — Fl. Ca und fl. Si sind miteinander in allen Verhältnissen mischbar. Es scheidet sich bis etwa 35% Si praktisch reines Si aus, das bei 990° mit der Schmelze von etwa 35% Si eine Verb., wahrscheinlich $CaSi_2$, bildet. Weitere Verbb. von Ca und Si konnten wegen der großen experimentellen Schwierigkeiten nicht festgestellt werden. Si ist in geschm. Ca bei 900° praktisch unl. Legierungen mit 82% bis 71% Si zeigen bei 825° bis 834° Haltepunkte, deren Ursache nicht ermittelt werden konnte. S. TAMARU (*Z. anorg. Chem.* **62**, 81; *C.-B.* **1909** I, 1689). — Die Best. der Dichten gibt keine zusammenhängende Kurve, die Anspruch auf wissenschaftliche Wahrheit machen könnte. FRILLEY (a. a. O., 528).

1. Man erhitzt z. B. 2 T. CaO (bzw. $CaCO_3$ oder andere beim Erhitzen CaO liefernde Stoffe) und 1 T. Si (oder Eisensilicid) in einem Tiegel etwa bis zur Temp. des schm. Gußeisens, wobei unter teilweiser Verbrennung des Si das CaO teils

reduziert wird, teils in die Schlacke übergeht. Der Rest des Si bildet die Ca-Si-Legierung in einer fl. Calciumsilikatschlacke, deren Zus. so geleitet werden kann, daß sie beim Erkalten zu Pulver zerfällt, aus dem die Körner des Silicids ausgesiebt werden können: $5CaO + 5Si = 2CaSi_2 + 3CaSiO_3$. Günstig ist, ebenso wie bei der Darst. im elektrischen Ofen, eine Zugabe von Flussmitteln (15 T. $CaFl_2$ und 5 bis 10 T. $CaCl_2$ zu 100 T. der Ca-Si-Mischung). Man erhält bei Anwendung von reinem oder sehr hochprozentigem Si ein Silicid mit etwa 38% Ca, hauptsächlich im oberen Teil der Rk.-Masse; durch Änderung der Zus. der Mischung und der Tempp. des Erhitzens Silicide von wechselnder Zus. [Einzelheiten im Original.] Th. Goldschmidt (*D. R.-P.* 199193 (1907); *C.-B.* **1908** II, 271); S. Herrmann (*Elektrochem. Z.* **17**, (1910) 223, 250). [Vgl. dazu Darst. (2) auf S. 242 und deren Kritik im Nachtrag.] — 2. Technisch analog dem CaC_2 durch Reduktion eines Gemenges von $CaCO_3$ und SiO_2 durch C im elektrischen Ofen, oder durch Reduktion von CaO mit Si, das in reichem Siliciumeisen gelöst ist, unter Zusatz von 15% $CaCl_2$ als Flußmittel. So kann man aus 75%ig. Siliciumeisen, das 25% freies Si enthält, leicht eine Legierung mit 10% Ca darstellen. Frilley (a. a. O., 526). Es lassen sich Legierungen mit 25% Ca und 70% Si erhalten. G. Gin (*Compt. rend. Congrès intern. Électricité, Marseille* **1909**, 6. Section, 191) bei L. Baraduc-Muller (*Rev. Mét.* **7**, (1910) 692). — 3. Um B. von Silikat zu vermeiden, verwendet man Calciumcarbid anstatt CaO oder metallisches Si anstatt SiO_2. Rkk. nach: $CaC_2 + 2SiO_2 + 2C = CaSi_2 + 4CO$ und $2Si + CaO + C = CaSi_2 + CO$. La Comp. gén. d'electro-chim. de Bozel (*D. R.-P.* 206785 (1908); *C.-B.* **1909** I, 1126). Das Verf. ist beim Arbeiten im kleinen zu empfehlen, wenn auch das Schmelzen des CaC_2 Schwierigkeiten macht. Frilley. [S. a. Nachträge zu Darst. (2) unter e) (S. 1288).] — 4. Entsteht beim Schmelzen von Aluminiumsilicid, das sämtliches Si in graphitischer Form enthält, in Ggw. von $CaFl_2$. Frilley. — 5. Man schm. im elektrischen Ofen ein Gemenge von $CaFl_2$, SiO_2 und C, z. B. 300 : 600 : 225 T. Selbst bei Beschickung mit abwechselnden Schichten SiO_2 und $CaFl_2$ fließt letzteres zu leicht nach unten. Der gut krist. König enthielt 15.05% Ca, 83.10 Si, 0.80 Fe. Fbilley. — 6. Erhitzt man gleiche Mol. CaO und SiC [vgl. S. 1249] auf 1690° oder 1740°, so erhält man eine sehr geringe Menge schwarzer Kügelchen, die wohl ein Gemenge von CaC_2 und $CaSi_2$ sind. Zwischen den beiden Verbb. scheinen sich Gleichgewichtszustände zu bilden, die eine Funktion der Temp. sind. Baraduc-Muller. Das Verf. zeitigt kein Ergebnis. Frilley. — 7. Mischt man fein gemahlenen Quarz (1 Mol. SiO_2) mit Ca (2 At.) innig, bringt in ein schwer schmelzbares einseitig geschlossenes Glasrohr, pumpt die Luft möglichst weit aus und leitet die Entzündung durch Erhitzen mit einem Bunsenbrenner ein, so entsteht unter heftiger Rk. eine dunkelgraue, sehr harte und spröde M., die nach Entfernung des Ca und CaO durch Schütteln mit W. und nach Abschlämmen von SiO_2 ein Prod. liefert, das alle Eigenschaften des $CaSi_2$ zeigt, namentlich beim Glühen vor dem Gebläse sich nicht merklich ändert und mit HCl gelbes Silicon liefert. Überschuß von SiO_2 verändert das Ergebnis nicht [vgl. S. 1242]. Reduziert man mit Ca-Dampf [Apparatur bei Ti, S. 1207] in der Leere, so erhält man ein äußerst feines dunkelgraues Pulver, das vor dem Gebläse sich (langsam, aber vollkommen) zu CaO und SiO_2 oxydiert, von W. lebhaft angegriffen wird und mit HCl unter lebhafter Entw. von selbstentzündlichem Gas ein rein weißes Prod. ($Si_3H_2O_5$ oder Leucon?) liefert. Vielleicht hat das Prod. nur eine andere Struktur wie das erste. Es entsteht auch, wenn man Gemische von 5 At. Ca und 2 Mol. SiO_2 in kleinen Mengen (0,5 g; größere geben das erste Prod.) wie oben entzündet oder bei der Entzündung größerer Mengen (bis 2 g) durch Zusatz von CaO oder Metallen (Cr, Mn) verdünnt. A. Burger (*Reduktion durch Ca, Dissert., Basel* **1907**, 21). — 8. Als Nebenprod. bei der Darst. des CaC_2, Le Chatelier (*Bull. soc. chim.* [3] **17**, (1897) 794), des Carborundums. N. Caro (*J. de l'Électrolyse, Heft* **277**, (1908) 13).

Die Legierungen werden von Alkali und NH_3 fast nicht angegriffen. W. zers. solche mit 91% bis 60% Si fast nicht, die mit 52% bis 38% Si in fein zerriebenem Zustand unter Entw. von H. Verd. Essig-, Oxal-, Weinsäure greifen die ersteren langsam, die letzteren schnell an unter Entw. eines selten selbstentzündlichen Gases und B. eines weißen in Alkalilauge H entwickelnden Pulvers. Verd. HCl, HNO_3, H_2SO_4 entwickeln aus Legierungen

mit 91% bis 60% Si langsam H und selbstentzündlichen Siliciumwasserstoff unter B. von Wöhlerschem Silicon als schwefelgelbem Pulver, aus Legierungen mit 52% bis 38% Si selbstentzündlichen Siliciumwasserstoff unter B. eines weißen in KOH unter Entw. von H l. Pulvers. Konz. HCl bildet aus Legierungen mit 52% bis 38% Si selbstentzündliches Gas neben Wöhlerschem Silicon; HFl wirkt ähnlich. Konz. HNO_3 greift langsam an und färbt dunkelrot; verd. HCl und HNO_3 wirken dann nicht mehr ein, wohl aber Alkali. Tamaru. Die B. von Siliciumwasserstoff ist wohl auf Beimengung von Al zurückzuführen. [Vgl. a. unter Si, Al und Ca.] Ein Handelsprod., das zufällig nur 0.3% Al enthielt, wurde von HCl sehr ruhig ohne Entw. von Si_2H_4 angegriffen. Mit steigendem Gehalt an Al wird die Einw. immer lebhafter und fast explosionsartig. Für die B. von Silicon ist nur sehr wenig Säure nötig; O muß zugegen sein. Sehr verd. HFl entwickelt selbstentzündlichen Siliciumwasserstoff unter B. eines grünlichgelben Nd., der klar l. in einem Gemenge von HFl und HNO_3 ist. Wirft man gepulvertes Calciumsilicid auf HCl, so bildet sich grünlichgelbes Silicon unter sehr lebhafter Rk., Knistern und Entzündung; gießt man dagegen HCl vorsichtig auf das am Boden eines Glases liegende Silicid, so entsteht ohne diese Nebenerscheinung ein grünlichschwarzes auf der Oberfläche der Fl. schwimmendes Prod., das durch einen Tropfen HFl hellgelb wird. Frilley. — Im Großbetrieb erzeugtes Calciumsilicid: Bleigrau, metallglänzend, mit Silberglanz auf den hexagonalen Flächen der großblätterigen Kristalle. Härte ungefähr die des Quarzes. D. 2.45. Besitzt unangenehmen, an PH_3 erinnernden Geruch. Hält sich bei gewöhnlicher Temp. gut, oxydiert sich beim Erhitzen nur oberflächlich und verbrennt völlig erst im Sauerstoffgebläse. H und S verändern selbst bei Rotglut nicht, H_2S höchstens an der Oberfläche. Fl bildet $SiFl_4$ und $CaFl_2$; durch die Rk.-Wärme wird letzteres geschmolzen. Cl wirkt nur bei Rotglut ein unter B. von $SiCl_4$ und $CaCl_2$; O enthaltendes und feuchtes Cl gibt außerdem SiO_2. Analog verhalten sich Br und J. Schmelzen mit Zuckerkohle im elektrischen Ofen (10 Minuten) wandelt völlig in CaC_2 und Carborundum um. Nur spurenweise l. in geschmolzenem Cu, ll. in geschmolzenem Al unter B. eines Aluminiumsilicids [S. 1300]. — Entwickelt mit W. langsam H. Konz. HCl gibt schon bei gewöhnlicher Temp. unter heftiger Entw. von H und explosionsartig sich selbst entzündendem Siliciumwasserstoff orangegelbes Silicon, verd. HCl weißes Leucon. HFl und H_2SiFl_6 liefern einen mit überschüssigem HFl zersetzlichen gelben Rückstand. Andere Säuren, Alkalien, oxydierende oder reduzierende Lsgg. wirken nicht ein; doch geben H_2SO_4 oder Essigsäure bei Zusatz von Chloriden sofort Silicon. Fl. NH_3 und organische Lösungsmittel wirken nicht ein. — Enthielt außer Calciumsilicatschlacke 30.45% Ca, 60.21 Si (38.00 freies Si), 7.02 Fe, 0.16 P, 0.14 C, 0.08 S. Ist wahrscheinlich als eine feste Lsg. von verschiedenen Ca-Si-Verbb. mit freiem Si, vielleicht auch freiem Ca und geringen Verunreinigungen aufzufassen. Donath u. Lissner (*Österr. Z. Berg-Hüttenw.* **57**, 611; *C.-B.* **1909** II, 1707). — Die Legierungen greifen Porzellan beim Schmelzen stark an. Tamaru. — Verwendung in der Stahlindustrie als Raffinationsmittel. Goldschmidt (*Z. Elektrochem.* **14**, 558; *C.-B.* **1908** II, 1234).

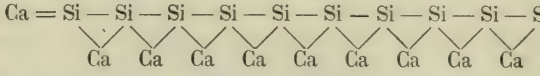
b) Ca_3Si_2. — War nicht zu charakterisieren. Frilley. — Entsteht wie e) bei großem Überschuß an Ca, z. B. 12 g auf 3 g Si. — Man durchbohrt ein zylindrisches Stück Ca, das in eine eiserne Röhre von Form und Größe eines gewöhnlichen Reagensglases hineingepreßt ist, der Länge nach, preßt in die 4 bis 5 mm weite Öffnung ein Gemisch von pulverisiertem Si und gefeiltem Ca mit Hilfe eines Eisenstabes hinein und erhitzt das Ganze in einer schwach geneigten Porzellan-

röhre in der Leere auf 1000°, behandelt das Rk.-Prod. mit Zuckerwasser und wäscht den kristallinischen Rückstand schnell mit A. und Äther. Hackspill (*Bull. soc. chim.* [4] **3**, 619; *C.-B.* **1908** II, 142). Die Methode zur Reinigung scheint nicht sehr empfehlenswert, da durch die wss. Lsg. des NH_4Cl[?] sicherlich auch das Silicid selbst angegriffen wird. Hönigschmid. — Kleine Nadeln. Hackspill. Nähert sich in Aussehen und Eigenschaften dem metallischen Ca. Läßt sich leicht zerbrökeln und pulvern, obwohl gut durchgeschmolzen. Hönigschmid. D^{14}. 1.64. Leicht pulverisierbar. Durch O bei Rotglut, durch Halogene bereits in der Kälte angegriffen. Hackspill. Durch W. langsam zers., schnell durch verd. Essigsäure oder SO_2 ohne Entw. von selbstentzündlichem Siliciumwasserstoff. Hönigschmid. Selbst von stark verd. HNO_3 lebhaft angegriffen unter Auftreten des Knatterns und der kleinen Flammen, das die Einw. der Magnesiumsilicids auf Säuren kennzeichnet (Unterschied von e)). Durch Mineralsäuren, selbst stark verdd., unter Entw. selbstentzündlicher Siliciumwasserstoffe, unter denen sich wahrscheinlich der flüssige von Lebeau befindet, lebhaft zers. Bei der Einw. irgend welcher Säure hinterbleibt in allen Fällen weißes Silicon, das man aus $CaSi_2$ nur unter ganz bestimmten Bedingungen erhält. Hackspill. Mit konz. HCl reichliche Entw. von selbstentzündlichem Siliciumwasserstoff unter Abscheidung eines weißen Siliciumoxyds. — Gef. 57.7 und 58.3% Ca; 34.8 und 33.2 Si; 5.5 und 5.9 Fe. Hönigschmid (*Monatsh.* **30**, 497; *C.-B.* **1909** II, 1307).

	Berechnet von Hönigschmid	Hackspill	Hönigschmid	
Ca	68.18	67.80	64.9	66.2
Si	31.82	32.12	32.9	30.9
(Fe		0.56)		
Ca_3Si_2	100.00	100.48	97.8	97.1

Die Proben enthielten etwas Karbid, das sich beim Liegen an der Luft durch den Geruch nach C_2H_2 bemerklich machte. Enthält kein überschüssiges Si und $CaSi_2$, da es sich ohne Rückstand in HFl auflöst, und sich mit konz. HCl kein Silicon bildet. — Die Zahlen in der Tabelle unter Abzug des Fe als $FeSi_2$ von den weiter oben angegebenen. Hönigschmid.

c) $Ca_{11}Si_{10}$ (oder $Ca_{12}Si_{10}$?). — Entsteht bei Überschuß an Ca [gegenüber der Formel $CaSi_2$]. 10 g geraspeltes Ca (Calciumgries) (mit 96% bis 97% Ca, 1% CaO, 1.2% Fe + Al, etwas SiO_2 und manchmal etwas C) werden mit etwa 3 g gepulvertem Si gemischt, in einem Porzellantiegel fest eingepackt und unter Überleiten von H mit dem Bunsenbrenner erwärmt. Tritt die Rk. dann nicht ein, so ist das Gemisch nicht fein genug. Bei zu hoher Temp. ist die Rk. so heftig, daß der Tiegelinhalt herausgeschleudert wird. Normal tritt Feuererscheinung auf und ist nach dem Erkalten der M. zusammengeschmolzen. Man pulvert das Rohprod. grob, entfernt durch k. Zuckerwasser das überschüssige Ca, saugt ab, wäscht mit k. W., spült mit A. und Ae. nach und trocknet bei 120°. — Kristallinisches unl. Pulver. Leicht zers. durch Kochen mit W. Auch Kalkwasser bewirkt leichte [oberflächliche? Ar.] Zers. [Gegensatz zu Ca_6Si_{10}.] Beim Übergießen mit verd. oder konz. HCl (mit allen Säuren) entsteht reichlich selbstentzündlicher Siliciumwasserstoff und ein weißes (bei Ggw. von freiem Ca) oder schwach gelbes Silicon. Konz. HNO_3 wird reduziert (flockig grauer Körper); ist die Verb. mit Ca_6Si_{10} verunreinigt, so hinterbleibt letzteres als kristallinisches schwarzes Pulver. Verd. Essigsäure entwickelt Siliciumwasserstoff, der an einer Flamme explodiert. Konstitutionsformel:



Formhals (*Über die Calciumsilicide und deren Aufnahmefähigkeit für Stick-*

stoff, Dissert., Darmstadt (Gießen) **1909**, 16, 26); KOLB (*Z. anorg. Chem.* **64**, (1909) 342).

	Berechnet für $Ca_{11}Si_{10}$	$Ca_{12}Si_{10}$	FORMHALS;	KOLB
Ca	60.83	62.75	(62.03)	63.32
Si	39.17	37.25	(34.60)	36.68
(Fe			(1.42))	
	100.00	100.00	98.05	100.00

[Über die eingeklammerten Zahlen vgl. bei Ca_6Si_{10}.] Die Formel $Ca_{11}Si_{10}$ ist wahrscheinlicher. [Begründung im Original.] FORMHALS; KOLB.

d) Ca_6Si_{10}. — [Wahrscheinlich identisch mit dem bisher für $CaSi_2$ gehaltenen Prod.] — Bei Überschuß von Si. Ca, das in möglichst dünne Blättchen ausgeschlagen ist, wird in einem Porzellantiegel in überschüssiges fein pulverisiertes Si eingebettet. In den Tiegel wird ein ziemlich kräftiger H-Strom eingeleitet. Bis zum Beginn der Rk. muß mit dem Gebläse erhitzt werden. Die Vereinigung geht unter Feuererscheinung vor sich, wobei die M. bis zur Weißglut kommt. Nach dem Erkalten befindet sich in dem Tiegel eine Schlacke, die sich sehr leicht durch Auslesen, grobes Pulverisieren und Absieben von dem überschüssigen Si trennen läßt. Bei Anwendung von Al enthaltendem Si schmilzt das Silicid sehr schön zusammen nnd erstarrt dann kristallinisch; in den Hohlräumen finden sich manchmal (Al enthaltende) Kristalle. Man läßt das grob gepulverte Rohprod., das als wesentliche Verunreinigungen CaO, $CaCO_3$ und Calciumsilikat enthält, kurze Zeit mit eiskalter konz. Zucker-Lsg. stehen, saugt ab, wäscht mit k. W. und trocknet. — Bleigrau kristallinisch. Schmp. etwa 1200°. Sehr hart. Beim Glühen an der Luft verändern sich die Kristalle nur wenig, das feine Pulver verbrennt leicht unter B. eines N enthaltenden Prod. Über die Einw. von N vgl. bei $CaSi_2N_3$ und $Ca_2Si_3N_4$ [S. 1291]. Leicht von den Halogenen beim Erhitzen angegriffen. — Unl. in allen Lösungsmitteln. W., Säuren und Alkalien verändern leicht. — K. W. greift kaum an. Beim Erwärmen geht Ca unter Entw. von H in Lsg. Die Gasentw. hört nach einiger Zeit (5 Min. bei 0.16 g) auf; beim weiteren Kochen tritt nur noch mäßige Entw. (z. B. nach 5 Min. 31.4 ccm Gas, nach 10 Min. 1.2 mehr, 15 Min. 0.7 mehr) ein. Die bei der Haupt-Entw. erhaltene Menge H wächst mit der Menge des W. und stark mit seinem Gehalt an CO_2. Durch mehrmaliges Aufkochen mit frischem W. kann vollständige Zers. bewirkt werden. $Ca(OH)_2$-Lsg. wirkt hemmend auf die Zers. Wird sofort Kalkwasser angewandt, so entwickelt sich nur ganz wenig H. [Vgl. jedoch MOISSAN, ds. Handb. III, 1, 243.] — Verd. Laugen und Alkalikarbonat-Lsg. lösen unter Entw. von H. — Konz. HNO_3 und H_2SO_4 greifen kaum an. Liefert beim Kochen mit HCl rein gelbe Silicone, mit Essigsäure einen schwarzen kristallinischen Körper, der mit konz. HCl ebenfalls rein gelbe Silicone gibt. Diese entstehen auch bei aufeinander folgendem Kochen mit W. und konz. HCl. Kocht man zuerst mit W., dann mit Essigsäure und schließlich mit HCl, oder nacheinander mit Essigsäure, W. und HCl, so entsteht ein graugelber Körper, wahrscheinlich ein Gemisch eines schwarzen und gelben. Verd. HCl gibt wenig selbstentzündlichen H, daneben als Endprod. ein gelblichweißes Silicon. Durch Kochen mit verd. HCl tritt weitere Zers. ein, die nach 4 bis 5 Stunden vollständig ist. Die Geschwindigkeit der Zers. ist anfangs gleich der durch Essigsäure [vgl. unten], fällt aber viel schneller ab. So geben 0.0999 g Ca_6Si_{10} mit 2 n. HCl

nach	5	10	15	20	25	30 Min.
	41.5	50.5	56.0	60.3	63.7	66.7 ccm H.

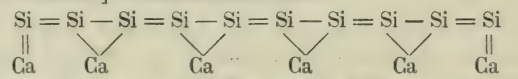
Die Silicone haben je nach der Konz. der HCl oder der Dauer der Einw. verschiedene Zus. Konz. HCl wirkt fast ohne B. von selbstentzündlichem H ein. Die Zers.-Geschwindigkeit beim Kochen ist viel geringer als bei verd. So lieferten 0.1037 g Ca_6Si_{10} nach

5	10	15	20	25 Min.
37.4	42.3	46.2	48.3	49.8 ccm H.

Je konzentrierter die HCl ist, desto schwerer werden die Silicone zers. — Essigsäure wirkt schon in ganz verd. Lsgg. und in der Kälte ein. So lieferten 0.1208 g Ca_6Si_{10}

nach 5	10	15	20	25 Min.
36.1	44.0	51.5	57.4	62.4 ccm H.

[Vgl. a. die einzelnen Silicone.] Konstitutionsformel:



[Ausführliche Begründung im Original.] Formhals (*Dissert.*, 9, 18); Kolb.

		Formhals; Kolb	
Ca	45.86	(44.34)	46.50
Si	54.14	(52.85)	53.50
(Fe		(0.95))	
Ca_6Si_{10}	100.00	(98.14)	100.00

Die eingeklammerten Werte sind in dem mit Zuckerwasser gereinigten Prod. direkt gef., die anderen unter Berücksichtigung der Verunreinigungen aus jenen berechnet. [Näheres hierüber im Original.] Formhals; Kolb.

e) $CaSi_2$. I. *Darstellung.* — Zu S. 242, Z. 1 von Abschnitt A. — S. a. Verb. b) und d). — Durch Erhitzen einer zusammengepreßten Mischung von 6 g gepulvertem Si und 4 g gefeiltem Ca auf etwa 1000° in der Leere. Hackspill. — Entsteht stets bei Überschuß von Si. Hönigschmid. Beim Zusammenschmelzen von Ca mit Si in dem der Formel $CaSi_2$ entsprechenden Verhältnis bleibt viel Si ungebunden und kann kein konstantes Prod. erhalten werden. Formhals (*Dissert.*, 9); Kolb.

Zu S. 242, Darst. (2) unter A, I. — Eine unmittelbare Einw. von Si auf CaO findet nicht statt. Reduzierend wirkt CaC_2, das sich aus dem Kohlenrohr bildet. Schm. man Siliciumeisen mit CaC_2, so bildet sich $CaSi_2$, aber die Rk. ist auch umkehrbar, sodaß im Schmelzkuchen alle vier Prodd. in einer Schlacke von Calciumsilikat vorkommen. Frilley.

Zu S. 242, Darst. (3) unter A. I. — Jacobs (*Rep. Brit. Assoc.* **1900**, 699). Die B. scheint eine Nebenrk. und zufällig zu sein. Zunächst entsteht, und zwar unter der Reduktionstemp. des SiO_2, ein Calciumsilikat, das zu Boden sinkt und sich vom C trennt. Frilley.

Zu S. 242, Ende des vorletzten Absatzes. — 5. Man behandelt die nach (3) [α] und (5) [β] unter A, a) erhaltenen Legierungen mit verd. sd. NaOH-Lsg. Frilley.

II. *Eigenschaften.* — Zum zweiten Absatz auf S. 243. — Aussehen ähnlich dem des Si. Weich und leicht zu zerschlagen. Goldschmidt (*D. R.-P.* 204567 (1907); *C.-B.* **1909** I, 112). [S. dagegen Moissan auf S. 243]. Geschm. glänzende M. mit zahlreichen kristallinischen Zuspitzungen. Hackspill. Durch Einw. von N entsteht nicht Calciumnitrid [s. Geuther auf S. 243], sondern bilden sich Ca, Si und N enthaltende Prodd. Formhals (*Dissert.*, 29). Chemisches Verhalten übereinstimmend mit früheren Befunden. HNO_3 wirkt nicht ein (Unterschied von b)); hinterläßt nach Zers. mit HFl vollständig krist. Silicium. Hackspill. Konz. HCl liefert $CaCl_2$ und dunkelgelbes Silicon ohne Entw. von selbstentzündlichem Siliciumwasserstoff. Reichliche Mengen des letzteren entstehen bei der Einw. von verd. HCl unter Abscheidung einer hellgelb gefärbten, scheinbar kristallinischen Si-Verb., offenbar teilweise zers. Silicon. — Gef. 34.4% und 34.1% Ca, 59.3 und 59.3 Gesamt-Si, 4.7 freies Si, 6.6 u. 6.2 Fe. Hönigschmid.

Zu S. 244, Ende von Abschnitt A:

		Hönigschmid		Frilley	
Ca	41.3	41.8	41.2	(5, α)	(5, β)
Si	58.7	58.4	58.5	57.44	58.88
$CaSi_2$	100.0	100.2	99.7		

Diese Werte ergeben sich nach Abzug des freien und des an Fe gebundenen Si aus den vorhergehenden direkt gef. Zahlen. Hönigschmid. — α) Das nach (3) unter A, a) erhaltene Rohprod. hat 31.10% Ca, 64.35 Si, 3.41 Fe; β) das nach (5) erhaltene 15.05 Ca, 83.10 Si, 0.80 Fe. Die Behandlung nach (5) unter e) ergibt Rückstände, die enthalten α) 38.64 Ca, 56.41 Si, 4.25 Fe; β) 39.31 Ca, 58.31 Si, 2.00 Fe. Berücksichtigt man Fe als $FeSi_2$, so erhält man die Zahlen in der obigen Tabelle. Frilley.

B. *Calciumsilikate.* a) *Natürliche.* α) $CaSiO_3$. *Wollastonit.* — Zu S. 244, Z. 4 in diesem Abschnitt. — Monoklin prismatisch. a{100}, c{001}, v{101}, t{10$\bar{1}$} u. a.; an den Enden m{110}, x{120}, z{320} u. a. Lamellare Zwillinge nach a{100}. Spaltbar nach a und c vollkommen, nach t deutlich. P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 238). [Dort auch Optisches nach Des Cloizeaux, Michel-Lévy, Lacroix und nach Mallard.] Gewisse Varietäten phosphoreszieren beim Erhitzen stark mit grüngelbem Lichte. F. W. Hillebrand (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **1**, (1896) 323; *Z. Kryst.* **30**, (1899) 393).

β) $CaSiO_3,2H_2O$. — Zu S. 244, Ende von Abschnitt B, a, β). — Ähnliche Zus., aber andere Eigenschaften hat ein Quellabsatz von Carmaux (Tarn). Amorph, gelatinös; bei 110° milchweiß und faserig, beim Einlegen in W. wieder gelatinös. D. (bei 110° getrocknet) 1.75. HCl zers. nicht. — Gef. 30.28% CaO, (0.09 Na_2O, 4.12 Fe_2O_3), 42.30 SiO_2, 22.50 H_2O, Summe 99.29. St. Meunier (*Compt. rend.* **100**, (1885) 665).

b) *Synthetisch dargestellte.* I. *Auf trocknem Wege.* 1. *Allgemeines.* — Zu S. 245, letzte Zeile von Abschnitt a). — Die Rk. zwischen CaO und SiO_2 geht ohne Schmelzen und weit unterhalb der Schmpp. von CaO, SiO_2 oder des eutektischen Gemenges beider vor sich. — Die Rk. zwischen $CaCO_3$ und SiO_2 (1 : 1) beginnt bei 800° (die CO_2-Abgabe ist bei dieser Temp. vollständig) sehr langsam mit der B. eines l. Silikats und ist bei 1400° nahezu vollständig; die B. eines unl. Silikats wurde nicht festgestellt. Wichtig für die Rk. ist die Höhe der Temp.; ihre Dauer ist von geringer Bedeutung. — Die Rk.-Temp. für die Rk. zwischen $CaSO_4$ und SiO_2 ist bei Gemischen der Formel $3CaSO_4 : 1SiO_2$ und $1CaSO_4 : 3SiO_2$ beim Erhitzen auf 1005° bis 1010° in trockner Luft unabhängig von dem Verhältnis, in dem $CaSO_4$ und SiO_2 zu einander stehen; in jedem Fall bildet sich zunächst ein stärker basisches Silikat als $CaSiO_3$, wahrscheinlich Ca_2SiO_4, das beim Steigen der Temp. weniger basisch wird, bis $CaSiO_3$ entsteht. Die Verb. Ca_2SiO_4 bleibt jedoch auch bei Steigerung der Temp. bestehen, wenn das Gemisch $3CaO : 1SiO_2$ vorliegt. [Näheres, Tabellen und Kurven im Original.] J. W. Cobb (*J. Soc. Chem. Ind.* **29**, 69, 250; *C.-B.* **1910** I, 2142). — Schmelzpunkte nach der Zusammenstellung von H. Philippi (*Schmelz- u. Lösungsverss. in der Reihe Kalk-Kieselsäure, Dissert., Berlin* [Technische Hochschule] **1908**, 29):

	Boudouard	Schott	Day u. Shepherd	Rieke	Philippi
$2CaO,3SiO_2$	1420		1420	1435	1450
CaO,SiO_2	1440	1300 (1450)	1512	1525	1515
$4CaO,3SiO_2$	1425		1500		1495
$2CaO,SiO_2$	1460	S. K. 38 (1910)	2080	1650	2000 bis 2100
$3CaO,SiO_2$	1500	S. K. 39			2200 bis 2300

[S. K. = Seger-Kegel. Boudouard (*J. Ir. Steel Inst.* **67**, (1905) 352). Schott (*Kalksilikate u. Kalkaluminate in ihrer Beziehung zum Portland-Cement*). Day u. Shepherd (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **22**, (1906) 265). Rieke (*Sprechsaal* **1907**). — Bei Einw. von gefälltem SiO_2 oder pulverförmigem Sand (doch ist dann die Rk. langsamer) auf geschm. $CaCl_2$ bei Ggw. von Wasserdampf ist die Natur der erhaltenen Prodd. veränderlich mit der Dauer des Vers., dem Verhältnis und dem Reinheitsgrad der angewandten Substanzen. Aus 1 Aeq. $CaCl_2$ und 1 Aeq. bzw. 2 Aeq. SiO_2

entsteht $CaSiO_3$ bzw. Ca_2SiO_4. Bei Ggw. von 7 Aeq. $CaCl_2$ erhält man chlorierte Silikate. Ist das Ca-Salz mit 20% Alkalichlorid gemischt, so bildet sich ein mit Wollastonit identisches kristallisiertes Bisilikat. A. Gorgeu (*Ann. Chim. Phys.* [6] **4**, (1885) 546). — Alle Calciumsilikate werden durch wss. Lösungsmittel angegriffen, um so weniger, je höher der Gehalt an SiO_2 ist. W. und n/10. KOH wirken am wenigsten ein. n/10. HCl zers. alle quantitativ, wenn nur eine genügende Menge freier Säure zugegen ist. Gesättigte Lsg. von NH_4Cl zers. die an CaO reichen Silikate quantitativ, greift die an SiO_2 reichen weniger an. Ähnlich, aber nicht so stark, wirkt 10%ige Zucker-Lsg. Die Menge der zers. Substanz ist abhängig von dem Mengenverhältnis zwischen Silikat und Lösungsmittel. Philippi (*Dissert.*, 45). — Die Löslichkeit von SiO_2 in geschm. $CaCl_2$ beträgt bei 800° 2.5% SiO_2, bei 850° 3.8, bei 900° 5.4, bei 950° 7.6 [Kurve im Original]. W. Loewenstein (*Über Lsgg. von Kalk u. Kieselsäure in geschm. Chlorcalcium, Dissert., Berlin* **1909**, 23).

2. *Spezielle Mischungen.* β) 2 Mol. CaO auf 1 Mol. SiO_2. *Calciumorthosilikat.* — Zu S. 245, Z. 15 v. u. — Beteiligt sich an der Erhärtung des Portlandzements nur durch sein Quellungsvermögen, nicht durch Hydrolyse, da es als feines Pulver in 30 Tagen nur 0.07 bis 0.15% W., in mehreren Jahren 0.9% bindet und nicht $Ca(OH)_2$ ausscheidet. K. Zulkowski (*St. u. Eisen* **27**, 1062, 1098; *C.-B.* **1907** II, 856).

Zu S. 245, Z. 13 v. u. — Bei Einw. von SiO_2 auf geschm. $CaCl_2$ (1 : 2 Aeqq.) bei Ggw. von Wasserdampf ist der Gew.-Verlust entsprechend der B. des Orthosilikats. Die Verb. konnte so in Kristallen nicht erhalten werden. Das Prod. ist ll. in HNO_3 oder selbst in verd. (1 : 20) k. Essigsäure. Gorgeu. — Trägt man in geschm. $CaCl_2$ pulvriges SiO_2 ein, so löst es sich (die Lösungswärme ergibt sich zu (Mittel aus 4 Bestt.) — 19225 cal.) in der Schmelze unter B. von Ca_2SiO_4 (nicht $CaSiO_3$; vgl. de Lalande u. Prud'homme (*Bull. soc. chim.* [2] **17**, (1872) 290)). Ca_2SiO_4 bildet sich auch in einer $CaCl_2$-Schmelze mit CaO-Gehalt, die sich in Porzellanröhren befindet, indem aus der Wandung der Röhren SiO_2 herausgelöst wird. — Die Analysen ergeben stets einen Überschuß von CaO [näheres im Original]; es wurden gef. auf

% SiO_2	2.02	1.82	1.92	1.08	0.54	1.74	2.95	3.85
% CaO	4.06	3.97	4.78	3.15	1.31	5.3	6.8	8.23
ber. % CaO	3.8	3.39	3.57	2.1	1.02	3.03	5.5	7.2

W. Loewenstein (*Dissert.*, 27).

Zu S. 245, Z. 2 v. u. — Auch die kristallinische M., zu der Hochofenschlaken von der annähernden Zus. Ca_2SiO_4 erstarren, zerfällt nach kurzer Zeit zu einem lockeren Pulver. Vogt (*Silikatschmelzlösungen, Christiania* **1903**, I, 94).

Zu S. 246, Z. 2 v. o. — Fl. Kohlenstoffeisen reduziert zu Si im Kohlentiegel. nicht oder wenig, wenn er mit CaO ausgefüttert wird. H. Hanemann (*Über die Reduktion von Si aus Tiegelmater. durch geschm. kohlehalt. Eisen, Dissert., Berlin* [Technische Hochschule] **1909**, 21).

δ) $CaSiO_3$. *Calciummetasilikat.* — Gleich hinter der Formel ist auf S. 246 einzufügen. — Kristallisiert monoklin oder hexagonal. Die letztere Modifikation ist nach Day u. Shepherd (*Am. J. sci. Sill.* [4] **22**, (1906) 296) pseudohexagonal, wahrscheinlich monoklin. [S. a. S. 247, Z. 3 und 4 v. o.]

Zu S. 246, Schluß von (2) unter δ). — Die von Lechartier erhaltenen Kristalle sind hexagonal. Vogt (*Ark. Math. Naturw.* **13** u. **14**, (1892) 60; *Z. Kryst.* **21**, (1893) 169). Doelter (*N. Jahrb. Miner.* **1886** I, 119).

Zu S. 246, hinter Darst. (4) von δ). — 5. Man hält ein Gemenge von 1 g SiO_2, 15 g $CaCl_2$ und 3 g NaCl $^1/_2$ Stunde bei Kirschrotglut in feuchter Atmosphäre geschmolzen (es ist unwahrscheinlich, daß man so die Verb. erhält, C. Doelter (*N. Jahrb. Miner.* **1890** I, 120)), behandelt die erkaltete zerstoßene M., die außer langen Prismen von δ) $CaCl_2$, geringe Mengen von Chlorsilikaten

und Tridymit enthält, mit k. von CO_2 freiem W. und mit verd. Essigsäure (1 Vol. : 20 Vol. W.) und trocknet den Rückstand (Verb. δ) im Gemenge mit Tridymit). [Vgl. a. S. 246, Z. 9 bis 7 v. u.] A. Gorgeu (*Bull. soc. franç. minér.* **10**, (1887) 273; *Ann. Chim. Phys.* [6] **4**, (1885) 550).

Zu S. 246, Z. 4 v. u. — Pseudowollastonit, $D.^{18}$ 2.91, schmilzt bei 1502°. Wallace (*Z. anorg. Chem.* **63**, 1; *C.-B.* **1909** II, 415).

Zu S. 246, Z. 3 v. u. — Statt „andere in Hochofenschlacke" lies: andere, wie Vogt (*Ark. Math. Nat.* **13** u. **14**, (1892) 68; *Z. Kryst.* **21**, (1893) 169; *Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* **9**, (1884), No. 1, 86; *Z. Kryst.* **11**, (1886) 323), in Hochofenschlacken . . . .

Zu S. 246, Z. 1 v. u. und S. 247, Z. 1 v. o. — Monokline Nadeln neben rhombischen Kristallen in einer Přibamer Schlacke vom Verschmelzen von „Dürrerzen". Heberdey. Monokline Nadeln in kalkreichen Fabrikgläsern. Morozewicz.

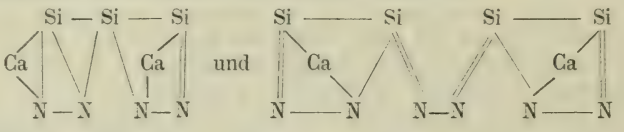
Zu S. 247, Z. 4 v. o. — Monoklin prismatische Modifikation: a : b : c = 1.0523 : 1 : 0.9694; β = 95°24.5′. Grosser bei P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 237). D. 2.912 bis 2.915. Allen u. White. Hexagonale Modifikation: D. 2.86. Vogt; 2.88 bis 2.90. Doelter. Über die Existenz zweier isomerer Formen vgl. a. Zulkowski, A. Meyer (*Thonind. Ztg.* **1901**, 1242) und Rohland (*Der Portlandzement*, S. 42). — Nach (5) lange Prismen mit Längsauslöschung. D. 2.88. Härte 3.5. Wenig schmelzbar. Gorgeu. F. 1512°. Lebedew (a. a. O., 317). L. in geschm. $CaCl_2$ (aus dieser Schmelze bei Ggw. von überschüssigem SiO_2 schöne Kristalle). L. in etwa 100000 T. W.; die Lsg. bläut rotes Lackmuspapier. Mit CO_2 gesättigtes W. wirkt langsam. Gorgeu. Vor der Erhärtung (Hydrolyse) des Portlandzements und der Hochofenschlacken bilden sich ziemlich labile Doppelverbb. von $CaSiO_3$ mit Bicalciumaluminat, O. Schott (*Kalksilikate u. Kalkaluminate in ihren Beziehungen zum Portlandzement, Dissert.*), die erst zerfallen müssen. Zulkowski. Der Überschuß an CaO im Portlandzement ist als feste Lsg. anzunehmen. Schott. Die Erhärtung wird bei Schlacken, die arm an CaO und Al_2O_3 sind, durch Zusatz von CaO oder anderen alkal. Stoffen, vielfach auch durch Erhitzen, beschleunigt. $CaSiO_3$ nimmt bei Anwendung größerer Mengen W. weniger Hydrat-W. auf als bei kleineren. Die Hydrolyse erreicht nicht die durch die B. von Ca_2SiO_4 und CaO gegebene Grenze. Zulkowsky. Sd. HCl zers. vollständig; durch verd. HCl wird ein Teil (um so weniger je konzentrierter die HCl ist) der Kieselsäure pulvrig und l. in wss. Na_2CO_3 erhalten. K. verd. Essigsäure greift nicht merklich an. Alle diese Eigenschaften hat auch der Wollastonit, nur Härte 5. — Gorgeu. — Fl. Kohlenstoffeisen reduziert zu Silicium. Hanemann. — Gef. (nach Abzug von 12.7% Tridymit) 47.9% CaO, 52.1 SiO_2 (ber. 48.3, 51.7). Gorgeu.

Auf S. 249 ist vor Abschnitt C. einzufügen:

B¹. *Silicium, Calcium und Stickstoff.* a) *Allgemeines.* — Die Prodd. gestatten eine Nutzbarmachung des Luft-N. — Geben im Boden langsam N ab. Eindampfen mit Alkalihydroxyd oder Überhitzen mit W.-Dampf liefert NH_3; Schmelzen mit Na_2CO_3, besser mit Na_2CO_3 und C Natriumcyanid. R. Formhals (*Über die Calciumsilicide und deren Aufnahmefähigkeit für Stickstoff, Dissert., Darmstadt* (*Gießen*) **1909**, 43).

b) $Ca_2Si_3N_4$ und $CaSi_2N_3$. — Erhitzt man Ca_6Si_{10} in reinem und trocknem N (aus $NaNO_2$ und $(NH_4)_2SO_4$, gewaschen durch Pyrogallol und konz. H_2SO_4, getrocknet mit $CaCl_2$), so tritt bei 1010° starke Absorption ein, während die Temp. plötzlich um 80° bis 100° steigt. Bei 1250° bis 1300° erfolgt nochmals, aber ganz allmählich Absorption, bei niederer Temp., wenn man vor der zweiten Behandlung fein pulvert. Gewichtszunahme erst 22% bis 26%, später noch 8% bis 12%, zusammen 27.6%. [Vgl. a. die sehr ausführlichen Angaben im Original.] Die Rk. verläuft nach $Ca_6Si_{10} + 14N = 2CaSi_2N_3 + 2Ca_2Si_3N_4$ (gef. 40.3% $CaSi_2N_3$, ber. 38.54). — Das Gemenge ist ein fast weißes Pulver. Riecht schwach nach NH_3. Zers. sich durch Kochen mit W. sehr langsam unter Abspaltung von NH_3, etwas schneller mit verd. NaOH. Konz. HCl verändert äußerlich nicht,

löst aber einen Teil des Ca und spaltet einen Teil des N als NH_3 ab. Beim längeren Kochen mit HCl wird die M. schwammiger. Die größte Menge NH_3 wird erhalten, wenn man erst mit HCl kocht, hierauf mit NaOH übersättigt, wobei sich etwas H entw., und dann NH_3 abdestilliert. Vollständig ist N nur durch Schmelzen mit KOH abzuspalten. Das Prod. verhält sich also fast wie Siliciumnitrid. — Es besteht aus zwei Körpern, da bei Behandlung mit HCl und NaOH fast genau die Hälfte des N als NH_3 abgespalten wird, während die andere Hälfte im Rückstand verbleibt. Der Rückstand, 40.3% $CaSi_2N_3$, ein graues, unschmelzbares, unl. Pulver, das durch HCl und NaOH nur sehr langsam zers. wird, verhält sich genau wie Siliciumnitrid. Für den zersetzbaren Anteil des ursprünglichen Prod., [der nicht für sich isoliert wurde], läßt sich aus der Analyse des Gesamt-Prod. und der des unzers. Prod. die Formel $Ca_2Si_3N_4$ berechnen. [Genaueres im Original.] Konstitutionsformeln:



Formhals (*Dissert.*, 30); Kolb.

	Berechnet für		Formhals; Kolb		
	$Ca_2Si_3N_4$	$CaSi_2N_3$	Ursprüngl. Prod.	$Ca_2Si_3N_4$	$CaSi_2N_3$
Ca	36.20	28.84	32.77	36.62	26.85
Si	38.45	40.86	39.18	38.95	40.92
N	25.35	30.30	26.73	24.43	30.92
	100.00	100.00	98.68	100.00	98.69

c) $Ca_{11}Si_{10}N_{10}$ (oder $Ca_{12}Si_{10}N_{10}$?) — Wie b) aus $Ca_{11}Si_{10}$. Dieses nimmt von 950° bis 960° an N auf, bei 1000° lebhafter, zunächst 12% bis 13%, bei einer zweiten und dritten Behandlung noch je 2% bis 3%, zusammen 15.53%. — Schwarzgrau mit grünlichem Strich. Riecht anfangs stark nach NH_3. Wasser und KOH zers. langsam. W. spaltet nach einstündigem Kochen 4.5% N als NH_3 ab, verd. NaOH etwa 6%. HCl zers. vollständig unter B. des grüngelben schwammförmigen Silicons $H_6Si_{10}O_{13}$ [S. 1253]; Kochen mit HCl und Übersättigen mit NaOH liefert 14.9% N. Eine Konstitutionsformel konnte nicht ermittelt werden. — Gef. 51.92% Ca, 29.35 Si, 1.17 Fe, 14.84 u. 14.9 N. Formhals; Kolb.

	Berechnet für		Formhals; Kolb
	$Ca_{11}Si_{10}N_{10}$	$Ca_{12}Si_{10}N_{10}$	
Ca	50.99	53.16	52.83
Si	32.83	31.37	31.33
N	16.18	15.47	15.84
	100.00	100.00	100.00

Die Zahlen in der letzten Vertikalreihe aus den vorher genannten direkt gef. Werten unter Berücksichtigung von 1.17% Fe in der Substanz selbst und 2.85% Ca im $Ca_{11}Si_{10}$ ber. Formhals; Kolb.

B². *Silicium, Calcium und Schwefel.* — Bei thermischer Unters. des Systems $CaSiO_3$-CaS konnte das Erstarrungsdiagramm nur im Konz.-Intervall von 0 bis 50% CaS festgestellt werden. Die Abkühlungskurven aller Schmelzen weisen je drei Haltepunkte auf, von denen der erste dem Anfangspunkt, der zweite dem Endpunkt der Erstarrung, der dritte dem Zerfallpunkte der gebildeten festen Lsg. entspricht. $CaSiO_3$ und CaS bilden also in der Schmelze eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen, die im festen Zustande (bei 1200° bis 1300°) in ihre Komponenten zerfallen. Die optische Unters. von Schliffen führt zu denselben Ergebnissen. [Schmp.-Tabelle, Kurven und Einzelheiten im Original.] J. P. Lebedew (*Z. anorg. Chem.* **70**, 301; *C.-B.* **1911** II, 661).

C. *Silicium, Calcium und Fluor.* a) *Calciumsilicofluorid.* $CaSiFl_6,2H_2O$. — Zu S. 249, Z. 9 von Abschnitt a). — Mkr. verlängerte sechsseitige Täfelchen mit den Kantenwinkeln 66°, 59° und 56°, wahrscheinlich isomorph mit $SrSiFl_6,2H_2O$. Haushofer (*Mkr. Rkk.*, *Braunschweig* **1885**, 39). [Vgl. a. P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1906**, I, 548).]

b) *Calciumsilikate mit Calciumfluorid.* α) *Natürlich.* — Auf S. 249, Z. 7 v. u. ist vor $H_4Ca_4Si_3O_{11}Fl$, das α^2) wird, einzufügen:

α^1) *Cuspidin.* — Wahrscheinlich $2CaO,SiO_2$, in dem $^1/_3$ des CaO durch $CaFl_2$ ersetzt ist. — Fleischrote monokline Kristalle. D. 2.853 bis 2.860. Härte 5 bis 6. Schm. schwierig zu einem blasigen Glase. L. in verd. Säuren unter Zurücklassung von $CaFl_2$. Scacchi (*Rend. Accad. Nap.*, Oktober **1876**; *Bull. soc. franç. minér.* **1**, (1878) 131).

D. *Calciumsilikate mit Calciumchlorid.* — Hier hinter ist auf S. 250, Z. 1 v. o. einzufügen:

a) $CaCl_2,CaSiO_3$. — [Noch nicht rein erhalten.] — 1. Man schm. SiO_2 oder ein Gemenge von $CaSiO_3$ und SiO_2 mit 20 T. $CaCl_2$ bei Kirschrotglut, bis die Fl. bei häufigem Schütteln fast klar wird, zerbricht den Schmelzkuchen nach dem Erkalten, behandelt mehrfach mit abs. A., bis das freie $CaCl_2$ völlig gelöst ist und trocknet schnell auf Thon und in der Leere. Man erhält so ein Gemisch von unverändertem SiO_2, von wenig Bisilikatkristallen und von zahlreichen hexagonalen gut ausgebildeten Platten und Haufen von kleinen dünnen Blättchen. — 2. $CaCl_2,CaSiO_3$ kann auch durch Schmelzen von $CaSiO_3$ in $CaCl_2$ erhalten werden. Hierbei ist die notwendige Temp. höher als bei $CaCl_2,Ca_2SiO_4$. — Leicht schmelzbar bei lebhafter Rotglut unter allmählichem Verlust von Cl bei Ggw. von H_2O-Dampf. Stark hygroskopisch. W. zers. bei langer Einw., noch langsamer, wenn es $CaCl_2$ enthält. Mit CO_2 gesättigtes W. zers. in weniger als 48 Stunden. A. Gorgeu (*Ann. Chim. Phys.* [6] **4**, (1885) 548).

	Berechnet für $CaCl_2,CaSiO_3$	Berechnet für $CaCl_2,Ca_2SiO_4$	Gorgeu	
Ca	17.60	14.10	15.50	16.90
Cl	31.30	25.10	27.40	30.00
CaO	24.70	39.60	34.50	30.70
SiO_2	26.40	21.20	22.60	22.40
	100.00	100.00	100.00	100.00

Die Zahlen in der dritten und vierten Vertikalreihe nach Abzug von H_2O und von Bisilikat ber. Die Analysen-Ergebnisse liefern $CaO : Cl_2 : SiO_2 = 3.3 : 1 : 2$ bzw. $3 : 1.1 : 2$, was darauf deutet, daß ein doppeltes Chlorsilikat vorliegt (wenn die Lamellen und die hexagonalen Kristalle dieselbe Verb. darstellen), oder (im andern Falle) ein Gemenge von neutralem und hexagonalem sauren Chlorsilikat. Die letzte Annahme ist wahrscheinlicher. Gorgeu.

b) $CaCl_2,Ca_2SiO_4$. — Zu S. 250, Abschnitt D. — [S. Abschnitt a).] — Auch darstellbar durch direktes Zusammenschmelzen von Ca_2SiO_4 mit $CaCl_2$. — Eigenschaften ähnlich wie bei a). Gorgeu.

E. *Calciumsilikate mit Calciumphosphat.* — Zu S. 250, Abschnitt E. — $Ca_3(PO_4)_2,Ca_2SiO_4$. — D. 3.04. Carnot u. Richard (*Compt. rend.* **97**, (1883) 316; *Bull. soc. franç. minér.* **6**, (1883) 237).

F. *Borhaltige Calciumsilikate.* α) $CaB_2(SiO_4)_2$. *Danburit.* — Zu S. 250, Abschnitt F, α). — Analysen von Smith u. Brush (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **16**, (1853) 365); W. J. Comstock bei G. J. Brush u. E. S. Dana (*Z. Kryst.* **5**, (1881) 183).

δ) *Bakerit.* — Zu S. 250, Abschnitt F, δ). — Die Formel ist nach W. B. Giles (*Miner. Mag.* **13**, (1903) 348; *Z. Kryst.* **41**, (1906) 424) $8CaO,5B_2O_3,6SiO_2,6H_2O$.

H. *Calciumsilikat mit Calciumsulfat und Calciumkarbonat.* — Zu S. 250, Z. 3 v. u. — Enthält die gesamten 15 Mol. H_2O als Kristallwasser und ist als wasserhaltiges tetragenes Doppelsalz im Sinne Meyerhoffers anzusehen. F. Zambonini (*Atti Napoli* **14**; *N. Jahrb. Miner.* **1910** I, 177; *C.-B.* **1910** I, 2030). — Gelform bekannt; ist eine quaternäre Adsorptions-Verb., die durch Anlagerung der Mol. $CaCO_3$ und $CaSO_4$ an ein dem Plom-

bierit (Gel) ähnliches Prod. $CaSiO_3,xH_2O$ entstanden ist. Banco bei C. Doelter u. F. Cornu (*Z. Chem. Ind. Koll.* **4**, 39; *C.-B.* **1909** II, 1157). — *Thaumasit* aus Paterson, N. Y., hat die Formel $CaSO_4,CaCO_3,CaSiO_3,16H_2O$ (von Nordenskiöld u. Lindström mit 14 Mol. H_2O angegeben). Feine blättrig-fasrige Massen, die dem Anhydrit gleichen, oder deutlichere längliche zerreibliche Blätter von der Struktur des Alunogens. U. Mk. homogen, monoklin. Verliert bei 100° fast nichts. W. löst nach einiger Zeit sehr wenig $CaSO_4$. Ll. in HCl. — Gef. in der mehr kristallinischen Varietät 27.30% CaO, (0.30 Al_2O_3 + Fe_2O_3), 12.60 SO_3, 8.25 CO_2, 8.95 SiO_2, 43.70 H_2O, Summe 101.10. Das kompaktere Prod. gab fast dieselben Mengen CaO, SO_3 und H_2O. In dem Mineral aus Schweden waren früher gef. 27.82% CaO, 13.25 SO_3, 7.28 CO_2, 9.93 SiO_2, 41.72 H_2O. F. Pisani (*Bull. soc. franç. minér.* **19**, (1896) 85). Weiß, seidenglänzend, faserig. D. 1.84. Gef. 26.81% CaO, 12.60 SO_3, 6.98 CO_2, 10.14 SiO_2, 42.97 H_2O, 0.20 $(Al.Fe)_2O_3$, 0.23 MgO, Spuren von Alkalien und P_2O_5, Summe 99.93. B. S. Butler u. W. T. Schaller (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **31**, 131; *Z. Kryst.* **49**, 236; *C.-B.* **1911** I, 1080).

K. *Calciumsilikate, die Kalium und Fluor enthalten.* — Zu S. 251, Z. 4 des Abschnitts K. — *Natürlich. Apophyllit.* Von Teigarhorn (Island): D. 2.379; c = 1.2435. O. B. Böggild (*Z. Kryst.* **49**, 239; *C.-B.* **1911** II, 299). — *Künstlich.* Durch 30tägiges Erhitzen von Okenit mit Kaliumsilikat und CO_2 enthaltendem W. bei 200° in einem Flintenlauf mkr., aber recht deutliche Kristalle von Apophyllit. C. Doelter (*N. Jahrb. Miner.* **1890** I, 120). Apophyllit läßt sich bei 180° in W. in einer verschlossenen Röhre umkristallisieren, Wöhler bei Doelter; löst sich bei höherem Druck bei gewöhnlicher Temp. nicht. Bunsen bei Doelter. — Man erhält aus gepulvertem Apophyllit und W. nach Einleiten von CO_2 durch drei Wochen langes Erhitzen auf 150° bis 160° kleine vollkommen durchsichtige wasserhelle kurz säulenförmige, ein Prisma, die verwendete Pyramide und die Basis zeigende Kristalle. Andere sind mehr tafelförmig und löschen grade aus. [Optisches Verhalten des Apophyllits in der Hitze im Original.] — Der bei 240° entweichende wieder aufnehmbare H_2O-Gehalt beträgt etwa 45% des Gesamtgehalts; bei 260° entweichen etwa 55%, ebenfalls wieder aufnehmbar. Etwa die Hälfte des Gehalts an H_2O ist wieder aufnehmbar. Der Gesamtgehalt schwankt zwischen 16% und 19%. — Man erhält die Formeln $R_2CaH_2Si_2O_6,xH_2O$ oder $K_2CaSiO_3,H_2SiO_3,xH_2O$ oder $K_2CaSiO_3,SiO(OH)_2,xH_2O$. Doelter.

Auf S. 251 ist vor Abschnitt L. einzufügen:

K[1]. *Lithiumcalciumsilikate.* — $CaSiO_3$ gibt mit Li_2SiO_3 Mischkristalle mit einer Lücke von 25% bis 84% $CaSiO_3$. Wallace (*Z. anorg. Chem.* **63**, 1; *C.-B.* **1909** II, 415).

L. *Natriumcalciumsilikate.* b) *Künstlich.* I. *Auf trocknem Wege.* — Zu S. 251, Z. 3 v. u. — $CaSiO_3$ gibt mit Natriumsilikat zwei Reihen Mischkristalle, getrennt durch eine Lücke mit 70% bis 80% $CaSiO_3$. Die von Kultascheff [S. 251] angegebene Verb. $3Na_2SiO_3,2CaSiO_3$ ist auf Grund der thermischen Unters. zu streichen. Ob eine Verb. $2Na_2SiO_3,3CaSiO_3$ besteht, bleibt ungewiss. Wallace.

N. *Baryumcalciumsilikate.* — Zu S. 253, Z. 1 von Abschnitt N. — Das Erstarrungsdiagramm des Systems $BaSiO_3$-$CaSiO_3$ läßt sich in seinem mittleren Teil nicht genauer feststellen, weil die Schmelzen gewöhnlich in zwei Schichten gleicher Zus., deren obere krist., deren untere zu einem amorphen Glase erstarrt, zerfallen. Es besteht jedoch aus einer kontinuierlichen mit einem scharf ausgeprägten Temp.-Minimum versehenen Kurve, was auf eine ununterbrochene Reihe von festen Lsgg. hinweist. Die optische Unters. von Schliffen der Schmelzen führt zu denselben Ergebnissen. [Schmp.-Tabelle, Kurven mit Einzelheiten im Original.] P. Lebedew (*Z. anorg. Chem.* **70**, 316; *C.-B.* **1911** II, 661).

Silicium und Magnesium.

A. *Magnesiumsilicide.* — Hier hinter ist auf S. 253 einzufügen:

a) *Allgemeines, verschiedene Verbindungen und Produkte von unbestimmter Zusammensetzung.* — Es folgt nun das auf S. 253 bis 255 Gebrachte mit den folgenden Ergänzungen:

Zu S. 253, Z. 6 von Abschnitt A. — Durch thermische Analyse wurde gefunden, daß Mg und Si sich flüssig in allen Verhältnissen mischen. Misch-

kristalle treten nicht auf, dagegen eine Verb. Mg_2Si [vgl. diese]. — Es wird käufliches oder reines 99.2%ig. Si mit Mg unter H im Kohleröhrchen geschmolzen. Kohle ist brauchbar, da Mg nach dem Zusammenschmelzen mit Zuckerkohle zwar beim Behandeln mit Säuren Geruch nach Kohlenwasserstoffen gab, aber sich im F. und in der Struktur nicht veränderte. Porzellan wird von Mg reduziert. Magnesia saugt infolge der Porosität die Schmelzen auf. Vogel (*Z. anorg. Chem.* **61**, 46; *C.-B.* **1909** I, 435). — Erhitzt man gleiche Mol. MgO und 99%ig. SiC 10 Minuten auf 1740°, so zeigt sich keine beginnende Rk. An der Oberfläche entsteht eine dünne Schicht von geschm. Magnesiumsilikat. L. Baraduc-Muller (*Rev. Mét.* **7**, (1910) 737). — Man schm. Mg-Feilspäne mit krist. Si in Ggw. von wenig K_2SiFl_6 oder erhitzt in einem Thontiegel im Perrot-Ofen Mg-Stücke mit wechselnden Mengen eines Gemisches aus 200 T. K_2SiFl_6 und 48 T. Mg. — Die mit Al_2O_3 polierten Flächen zeigen u. Mk. folgendes: Legierungen mit 0.38% und 1.37% Si weisen Körner von Mg auf, zwischen ihnen ein Eutektikum ohne Abscheidung von Si-Kristallen. Von etwa 2% Si an treten Kristalle eines Silicids (Mg_2Si) auf, die bei 7% Si schon sehr zahlreich sind, inmitten eines an Mg sehr reichen Eutektikums. Mit zunehmendem Gehalt an Si wächst die Menge der Kristalle, sodaß die Oberfläche einer Legierung mit 36.15% Si fast völlig homogen erscheint. Darüber ändert sich das Aussehen vollständig. Eine Legierung mit 42.01% Si zeigt kristallinische Körner mit Spaltungslinien und ein vom ersteren verschiedenes Eutektikum. Es besteht aus bläulichweißen und andern schieferblauen viel härteren Teilen. Beim Ätzen mit verd. HCl wird Mg_2Si angegriffen und erscheint schwarz, während andere Teile im Eutektikum glänzend und unangegriffen bleiben: Si. Bei mehr als 50% Si erscheint Si in gut ausgebildeten Kristallen im Eutektischen. Sie schließen zuweilen Mg_2Si ein. P. Lebeau u. F. Bossuet (*Compt. rend.* **146**, (1908) 282; *Rev. Mét.* **6**, (1909) 273).

b) Mg_2Si. — 3. *Aus den Elementen.* — Zu S. 254, Z. 2 von Abschnitt 3. — S. a. S. 254, Z. 9 bis 6 v. u. — Bildet sich bei direkter Einw. von Mg auf Si als einziges Silicid von bestimmter Zus. [S. a. unter a.] Von überschüssigem Mg durch dessen Überführung in eine Organomagnesiumverb. leicht zu trennen. Man behandelt eine Legierung mit etwa 25% Si nach dem Zerkleinern mit Äthyljodid in Ggw. von wasserfreiem Ae., wäscht nach der Auflösung des Mg mit wasserfreiem Ae. nach und entfernt diesen in einem trocknen H-Strom. So in Kristallen. Als homogene geschm. M. durch Erhitzen eines Gemenges aus 100 g K_2SiFl_6, 55 g Mg-Feilspähnen und 40 g NaCl in einem Tiegel aus feuerfestem Thon $^1/_4$ Stunde lang auf helle Rotglut. Lebeau u. Bossuet. Entsteht immer, gleichgültig, ob Mg oder Si im Überschuß ist. Höniggschmid (*Monatsh.* **30**, 497; *C.-B.* **1909** II, 1307). — Krist. aus den homogenen Schmelzen von Mg und Si zwischen 42% und 96% Mg. Die Formel ergibt sich aus der Schmelzpunktskurve [vgl. Original]. Eutektikum mit Si bei 42% Mg und 969°, mit Mg bei 96% Mg und 658°. Vogel.

Zu S. 254, Z. 6 v. u. — Glänzende den Si-Kristallen ähnliche schieferblaue (im reflektierten Lichte) Oktaeder, in dünner Schicht mit rotbrauner Farbe durchsichtig. D. etwa 2. Härte zwischen der des Flußspaths und Orthoklas. Lebeau u. Bossuet. Die nach dem Goldschmidt'schen Verf. dargestellten wohl geschmolzenen Stücke zeigen großblättrig kristallinische Struktur, sind von ausgesprochen blauer Farbe. Die freies Si enthaltenden Proben sind himmelblau. Die dunkler gefärbten Stücke enthalten nur minimale Mengen von freiem Si, aber kein überschüssiges Mg, da sie mit Äthyljodid und Ae. nicht reagieren. Höniggschmid. — Leicht zerbröckelndes Konglomerat glänzender blaßblauer

Kristalle. Ziemlich hart und sehr spröde. Schmp. 1102°. Läuft an der Luft auch beim Erhitzen nicht an. Vogel. — Leicht oxydabel: gibt beim Reiben an einem harten Körper an der Luft glänzende Funken. Beim Erhitzen in der Leere oder in H bei 1100° bis 1200° vollständig in Mg und Si gespalten. Verbrennt beim Erhitzen in O mit lebhaftem Glanze wie Mg unter Hinterlassung von geschm. Magnesiumsilikat. W. wird bei gewöhnlicher Temp. langsam unter Entw. von reinem H zers. HCl greift selbst in der Kälte energisch unter B. von H und selbstentzündlichen Siliciumwasserstoffen an. Reduziert energisch; zers. die meisten O enthaltenden Verbb. unter starker Erwärmung. Lebeau u. Bossuet. Wird von konz. H_2SO_4 und HNO_3 nur langsam, schneller von den verd. Säuren unter Entw. von H angegriffen. HCl, besonders konz., zers. anfangs stürmisch unter Entw. von selbstentzündlichem Siliciumwasserstoff; darauf läßt die Rk. bald nach und wird erst beim Erwärmen wieder lebhaft unter Entw. von nicht selbstentzündlichem Gas. Legierungen, die außer der Verb. überschüssiges Mg enthalten, entwickeln mehr, solche mit überschüssigem Si weniger selbstentzündlichen Siliciumwasserstoff. Vogel. Kondensiert man die Gase, die HCl aus Magnesiumsilicid entwickelt, in fl. Luft und erwärmt die feste M. wieder auf normale Temp., so erhält man durch wiederholtes Abkühlen und Fraktionieren ein Gasgemisch aus SiH_4 und Si_2H_6 [S. 1250] und eine geringe Menge von fl. Si_2H_4 [S. 1250]. Unter den Kondensationsprodd. findet sich eine geringe Menge einer festen, sehr zersetzlichen Substanz, die sich an der Luft unter B. von Si bräunt. Lebeau (*Compt. rend.* **148**, 43; *Bull. soc. chim.* [4] **5**, 89; *C.-B.* **1909** I, 623).

	Hönigschmid		
	I	Ia	II
Mg	50.1		56.6
Gesamt-Si	47.6		37.5
Freies Si		15.6	
Fe	11.97		5.15

	Berechnet von Lebeau u. Bossuet		Hönigschmid		Lebeau u. Bossuet (Kristalle)	
Mg	63.18	62.0	63.2	63.02	63.12
Si	36.82	37.2	36.0	36.50	36.31
Mg_2Si	100.00	99.2	99.2	99.52	99.43

Nach Abzug des freien Si und Eisensilicids. Hönigschmid.

c) *Verbindungen zweifelhafter Natur.* — Über Mg_5Si_3 und Mg_4Si_3 s. auf S. 253 bis 255.

B. *Magnesiumsilikate.* a) *Natürliche.* I. *Wasserfrei.* α) Mg_2SiO_4. *Forsterit.* — Zu S. 255, Z. 10 von Abschnitt B, a, I, α). — Rhombisch bipyramidal. a : b : c = 0.4666 : 1 : 0.5868. Hauptsächlichste Formen b{010}, m{110}, k{021}, o{111}. Deutlich spaltbar nach b. Positive Doppelbrechung, c ist Ebene der optischen Achsen. Arzruni bei P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 248). D. 3.223 bis 3.245. Thaddéeff bei Groth.

β) $MgSiO_3$. *Enstatit.* — Zu S. 255, Z. 3 von Abschnitt β). — Rhombische Kombinationen m{110}, b{010}, a{100}, q{203}, k{102}, φ{106}, τ(223) und andere Formen, deren Elemente (annähernd 1.035 : 1 : 0.587) fast gleich den für die monoklinen künstlichen Kristalle gef. sind. Genauer meßbar sind die an $FeSiO_3$ reicheren Mischungen, die teilweise als *Hypersthen* [s. ds. Handb. IV, 2] bekannt sind. P. Groth (a. a. O., 235). [S. a. S. 256.]

γ) $MgSiO_3$. *Kupfferit (Anthophyllit), rhombischer Amphibol.* — Zu S. 255, Z. 3 v. u. — Nach dem optischen Verhalten rhombisch. a : b : c = etwa 0.51 : 1 : 0.2. Vollkommen

spaltbar nach einem Prisma m{110}, unvollkommen nach b{010} und a{100}. Ebene der optischen Achsen b{010}. P. Groth. Gibt W. erst bei hoher Temp. und sehr langsam ab. Wahrscheinlich sind alle Amphibole als feste Lsgg. aufzufassen. Gef. in einer Probe aus Edwards, N. Y., 30.98% MgO, 59.29 SiO_2, 3.80 H_2O u. a. E. T. Allen u. J. K. Clement (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **26**, 101; *C.-B.* **1908** II, 2033).

II. *Wasserhaltig.* — Auf S. 256 ist vor B,a,II,α) einzufügen:

α⁰) $Mg_2SiO_4,2H_2O$. — *Natricit* bildet graue (Pulver weiß) perlmutterglänzende kristallinische Massen mit konzentrischen Fasern, D. 2.53. Härte 3 bis 4. Unschmelzbar vor dem Lötrohr. Durch Säuren angegriffen. — Gef. (nach Abzug von 23.36% beigemischtem $CaCO_3$) 37.96% MgO, (0.98 Na_2O, 5.64 CaO, 1.33 Al_2O_3, 0.47 MnO, 1.82 FeO), 33.99 SiO_2, 17.81 H_2O. N. O. Holst (*Geol. Fören.* **2**, (1875) 529; *Bull. soc. franç. minér.* 1, (1878) 138).

α) $H_4Mg_3Si_2O_9$. *Serpentin und verwandte Mineralien.* — Zu S. 256, Z. 2 des ersten Abschnitts. — Kuttenberger Serpentinmineralien. Bukovsky (*Programm Realschule Kuttenberg* **1906**; *Z. Kryst.* **45**, 403; *C.-B.* **1908** II, 1630).

Zu S. 256, Z. 8 v. o. — Chrysotil, Edelserpentin und Browenit geben die Hauptmenge des W. über 500° auf einmal ab. Dieses ist Konstitutionswasser und stimmt der Menge nach mit der Formel $H_4Mg_3Si_2O_9$ überein. Abgesehen davon entweichen bis 500° allmählich beim Chrysotil 3.32% H_2O, beim Edelserpentin 1.12, beim Bowenit 0.84, die als feste Lsg. (beim Chrysotil wohl auch z. T. als absorbiert) gelten müssen. F. Zambonini (*Atti Napoli* **14**; *N. Jahrb. Miner.* **1910** I, 177; *C.-B.* **1910** I, 2030).

Zu S. 256, letzte Zeile des ersten Absatzes. — Dem Serpentin nahe steht *Pyroidesin*. — Gef. (Mittel aus 2 Bestt.) 33.07% MgO, (6.85 FeO), 42.45 SiO_2, 16.40 H_2O. C. U. Shepard (*Contrib. to Miner.*, **1877**; *Bull. soc. franç. minér.* **1**, (1878) 141).

Auf S. 256 ist hinter β) *einzufügen:*

β¹) $Mg_4Si_3O_{10}$, 5 bis 6 H_2O. *Deweylit.* — Von ihm muß eine Spezies abgetrennt werden: *Pseudodeweylit.* $Mg_2Si_2O_7,3H_2O$. Vorkommen in Chester County, Pa. Gef. 40.50% MgO, 0.41 FeO, 40.25 SiO_2, 18.31 H_2O. — Das H_2O verhält sich bei den Mineralien ähnlich wie beim Meerschaum. Zambonini.

Auf S. 256 ist hinter γ) *einzufügen:*

γ¹) $Mg_3Si_2O_7,3H_2O$. *Pseudodeweylit.* — S. unter β¹).

δ) $H_4Mg_2Si_3O_{10}$. *Meerschaum und Sepiolith.* — Zu S. 256, Z. 5 von Abschnitt δ). — Ist eine Adsorption $Mg_2Si_3O_8.nH_2O$; der oft hervorgehobene vermeintliche Unterschied der Kieselsäuren beruht nur auf der verschiedenen Art des Aufschließens. Zambonini. Eine neue Varietät von Sepiolith fand sich in einer Silbermine in Utha. Faserförmig, weiß (α), bzw. bläulichgrau (β). Verliert die Hälfte seines W. bei 100°, dann nur sehr wenig mehr bis 200°, die letzten Spuren bei voller Rotglut. Gelatiniert mit HCl, ohne jedoch gänzlich zers. zu werden. — Gef. (α) (Mittel aus 4 Bestt.) bzw. (β) 52.97 bzw. 50.15% SiO_2, 0.86 bzw. 2.06 Al_2O_3, 0.70 bzw. 1.02 Fe_2O_3, 3.14 bzw. 2.09 Mn_2O_3, 0.87 bzw. 6.82 CuO, 22.50 bzw. 18.29 MgO, 9.90 bzw. 9.30 H_2O, 8.80 bzw. 10.32 Feuchtigkeit. A. H. Chester (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **13**, (1877) 296).

b) *Durch Schmelzen erhaltene.* — Gleich hier hinter ist in Z. 1 des letzten Absatzes auf S. 256 einzufügen. — α⁰) *Mit verschiedenem Gehalt an* SiO_2. — Man macht ohne künstl. Flußmittel eine Mischung aus MgO und SiO_2 im elektrischen Ofen leichtflüssig. E. von Seemen (*D. R.-P.* 189320 (1906); *C.-B.* **1907** II, 1950). Zur Herst. von Prodd. mit mehr als 70% MgO arbeitet man auf einem fl. Metallbade (Fe), das der Mischung reduziertes Si entzieht. E. von Seemen (*D. R.-P.* 194949 (1907); *C.-B.* **1908** I, 1107).

Zu S. 256, Z. 12 v. u. — Vor $MgSiO_3$ füge ζ) ein, dahinter *künstlicher Enstatit.* — Hierher gehört auch der vierte Absatz auf S. 257; dann das Folgende (zum Teil schon im Hauptteil). — Man schm. 1. ein Mol. SiO_2 und 1 Mol. MgO in B_2O_3, Ebelmen (*Ann. Chim. Phys.* [3] **33**, (1851) 58; *Chimie, Paris* **1861**, I, 183); Wahl (*Miner. Mitt.* **26**, (1907) 107); 2. SiO_2 mit $MgCl_2$, Hautefeuille (*Ann. Chim. Phys.* [4] **4**, (1865) 174), Fouqué u. Michel-Lévy (*Synthèse des minér., Paris* **1882**, 108, 111); 3. SiO_2, MgO und $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$, Fouqué u. Michel-Lévy (*Bull. soc. franç. minér.* **4**, (1881) 280). — Monoklin und rhombisch. Nach (1) zentimeterlange Prismen m{110} mit a{100}, vollkommen spaltbar nach m, (110) : (1$\bar{1}$0) = 92°29′. Ebelmen. Monoklin, Fouqué u. Michel-Lévy, mit Zwillingslamellen, Fouqué u. Michel-Lévy, Vogt (*Ark. Math. Nat.* **13** u. **14** (1892) 71; *Z. Kryst.* **21**, (1893) 169); monokline Kristalle von {110}, {100}, {010}, {102}, {$\bar{1}$02}, Zwillingslamellen nach {100}, aus noch dünneren zusammengesetzt, von denen je das eine System vorwaltet. Wahl. Kristalle mit den gleichen Zwillingslamellen nach (3). Fouqué u. Michel-Lévy. Nach (2) ein ähnliches

Prod. wie nach (1). Hautefeuille. Ein nach (1) dargestelltes Prod. war rhombisch; solche Kristalle auch in Hochofenschlacken, die reich an $MgSiO_3$ sind. Vogt. D. 3.161. Ebelmen. Schmp. der monoklin-pyroxenischen Modifikation 1549°. Wallace (*Z. anorg. Chem.* **63**, 1; *C.-B.* **1909** II, 415).

Auf S. 257, Z. 3 v. o. muß es heißen: *Bull. soc. franç. minér.* **4**, nicht **3**.

c) *Auf nassem Wege erhaltene.* $MgSiO_3$. — Zu S. 257, 4. Absatz. — Man leitet zu Mg (Draht oder Blech), das sich in der Mitte eines Porzellanrohrs befindet, von der einen Seite W.-Dämpfe, von der anderen $SiCl_4$. — Reifähnlicher Absatz, u. Mkr. völlig analog den in Meteoriten vorkommenden verworrenen Kristallisationen des Enstatits. St. Meunier (*Compt. rend.* **90**, (1880) 349; *Z. Kryst.* **5**, (1881) 409).

D. *Magnesiumsilicofluorid.* $MgSiFl_6,6H_2O$. — Zu S. 258, Z. 6 v. o. — Um aus der Lsg. von MgO oder $MgCO_3$ in H_2SiFl_6 gute Kristalle zu erhalten, muß man das Eindampfen auf dem Wasserbade bei einer bestimmten Konz. unterbrechen und den Rest der H_2SiFl_6 im Exsikkator fortdunsten. Tritt dennoch ein gallertartiger Nd. auf, so darf er nicht durch HFl in Lsg. gebracht werden. P. Engelskirchen (*Beiträge zur Kenntnis der Salze der Kiesel- und Titanfluorwasserstoffsäure, Dissert., Berlin* [Techn. Hochschule] **1903**, 37).

Zu S. 258, Ende des ersten Absatzes. — HFl zers. in $MgFl_2$ und H_2SiFl_6. Engelskirchen.

Auf S. 258 ist vor Abschnitt G. einzufügen:

F[1]. *Lithiummagnesiumsilikat.* — $MgSiO_3$ gibt mit Li_2SiO_3 Mischkristalle mit einer Lücke von 50% bis 75% $MgSiO_3$. Wallace.

G. *Natriummagnesiumsilikate.* — Zu S. 258, Z. 13 v. u. — $MgSiO_3$ gibt Mischkristalle mit Na_2SiO_3 von 0% bis 20% und 80% bis 100% $MgSiO_3$, dazwischen Gläser. Wallace.

H. *Calciummagnesiumsilikate.* a) *Natürliche.* γ) *Als Metasilikate, Pyroxen- bzw. Augitreihe.* — Zu S. 258, Z. 2 v. u. — *Diopsid.* Monoklin prismatisch. a : b : c = 1.0503 : 1 : 0.5894; β = 90° 9′. Zahlreiche Formen; am häufigsten a{100} b{010}, m{110}, f{310}, u{322}, o{$\bar{3}$42}, c{102}, p{$\bar{1}$02}. Häufig Zwillinge nach a und c. Ziemlich vollkommen spaltbar nach m. D. 3.1 bis 3.3. Zambonini; Story-Maskelyne. Optisches: Dufet. Sämtlich bei P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 236). Diopsid aus metamorphem Kalkstein enthielt 1% H_2O, das erst bei 900° völlig entweicht; solcher der Eruptivgesteine ist wahrscheinlich wasserfrei. Gef. in einer Probe von Ham Island, Alaska, 25.27% CaO, 18.78 MgO, (0.07 K_2O, 0.03 Na_2O), 54.65 SiO_2, 1.45 H_2O. Allen u. Clement.

Unter γ), Z. 2 v. o. auf S. 259 ist noch einzufügen:

$CaMg_3(SiO_3)_4$. — *Tremolit* oder *Grammatit.* Monoklin prismatisch. a : b : c = 0.5226 : 1 : 0.2886, β = 90° 17′. Nach Flinks Messungen ber. von Zambonini. Prismen {110} mit {010}, {100}, {130}, {122}, {102}, häufig Zwillinge nach {100}. Sehr vollkommen spaltbar nach m{110}. Optisches nach Des Cloizeaux und nach Flink bei P. Groth (a. a. O., 237). Die Tremolite enthalten 1.7% bis 2.5% H_2O, das zwar nicht unter 900° völlig entweicht, aber nicht chemisch gebunden ist; es liegen feste Lsgg. vor. Allen u. Clement.

b) *Künstliche.* — Gleich hier hinter ist auf S. 259, Z. 6 v. u. einzufügen:

α°) *Allgemeines.* — Ca_2SiO_4 und Mg_2SiO_4 bilden isodimorphe Mischkristalle. V. Pöschl (*Miner. Mitt.* [2] **26**, 413; *C.-B.* **1908** I, 1946).

η) $CaMgSi_2O_6$ *und Augite.* — Zu S. 260, letzte Zeile von Abschnitt η). — Als annähernde obere Ausscheidungstemp. ergab sich für künstlichen Diopsid 1290° bis 1250° [Erhitzungs-, Abkühlungskurve und Einzelheiten im Original]. E. Dittler (*Z. anorg. Chem.* **69**, (1911) 304). — Bei Verss. zur synthetischen Darst. aus den Bestandteilen wurden keine ganz konstanten Resultate erhalten; doch war einmal die ganze Masse kristallinisch erstarrt (teils strahlenförmig angeordnete Säulen, teils größere Körner sowie Leisten). Nur wl. in HCl. C. Doelter (*N. Jahrb. Miner.* **1890** I. 130). Daubrée (*Compt. rend.* **45**, (1857) 792; *Ann. Min.* [5] **12**, (1857) 304; **16**, (1859)

439); Lechartier (*Compt. rend.* **67**, (1868) 43); Story-Maskelyne (*Phil. Mag.* [5] **7**, (1878) 135); Gruner (*Compt. rend.* **87**, (1878) 937; *Bull. soc. franç. minér.* **1**, (1878) 106).

J. Calciummagnesiumsilikate mit Fluor. — Auf S. 260, Abschnitt J, füge hinter der Formel ein: *Silicomagnesiofluorit.*

Silicium und Beryllium.

A. *Berylliumsilicide.* — Zu S. 260, Ende des vorletzten Absatzes. — Be vereinigt sich mit Si bei hoher Temp. Reduktion von Be_2O_3 durch Si im elektrischen Ofen gibt ein krist. Prod., das SiC als Verunreinigung enthält. [Zus. nicht festgestellt.] Lebeau (*Ann. Chim. Phys.* [7] **16**, (1899) 457). — Be scheint bisher nicht frei von Si erhalten worden zu sein. Ditte (*Leçons sur les métaux, Paris* **1891** II, 428).

B. *Berylliumsilikate.* a) *Natürliche.* α) Be_2SiO_4. *Phenakit.* — Zu S. 260, Z. 5 v. u. — Rhomboedrisch. $a : c = 1 : 0.6611$, $\alpha = 108^0\,1'$. D. 2.97 bis 3.00. Kokscharoff. Brechungsindices: Offret. Bei P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 247).

β) $H_2Be_4Si_2O_9$. *Bertrandit.* — Zu S. 260, Z. 2 u. 1 v. u. — D. 2.593. Härte anscheinend unter 6. E. Bertrand (*Bull. soc. franç. minér.* **3**, (1880) 96; **6**, (1883) 248). [S. a. Des Clorizeaux (*Bull. soc. franç. minér.* **5**, (1882) 176).] D. 2.586. Bleibt bei beginnender Rotglut durchsichtig und gibt keine Dämpfe ab; verliert bei Orangerotglut 6 % bis 7 % an Gewicht und wird mattweiß und undurchsichtig. — Gef. 42.00 % Be_2O_3, 49.26 SiO_2, 6.90 H_2O, (1.40 Fe_2O_3), Summe 99.56 (ber. 42.29, 50.19, 7.52). A. Damour (*Bull. soc. franç. minér.* **6**, (1883) 252).

Auf S. 261 ist vor Abschnitt D. einzufügen:

C[1]. *Kaliumberylliumsilikat. Berylleucit.* — Beim Erwärmen von 4 Mol. SiO_2, 1 Mol. Be_2O_3 und 1 Mol. K_2O mit einem Überschuß von normalem Kaliumvanadat auf 600° bis 800° findet sofort Mineralbildung statt, doch ist das erhaltene Prod. nur in seltenen Fällen homogen und ändert sich in dem Maße, wie das auskristallisierende Mineral dem Vanadat Alkali entzieht. Nach Entfernung der amorphen die Kristalle verkittenden M. durch W. und verd. KOH trennt man die Kristalle nach ihrer D. durch fraktioniertes Absetzen aus einer immer mehr mit W. verd. Lsg. von Cadmiumborwolframat. Die Kristalle aller Prodd. haben die Form des Ikositetraeders a^2. Das Verhältnis von BeO zu K_2O wechselt von 1 oder selbst $^4/_3$ bis zu $^1/_2$; die Verbb. enthalten 4.53 bis 4.95 SiO_2 auf $1K_2O$, sind also Gemische von den Silikaten mit 4 und mit 5 SiO_2. Reiner Berylleucit ($K_2O,Be_2O_3,4SiO_2$) ist nur schwer darzustellen. Berylliumsilikate sind leicht schmelzbar. [Weitere Angaben im Original.] P. Hautefeuille u. A. Perrey (*Compt. rend.* **107**, 786; *C.-B.* **1888**, 1569).

D. *Natriumberylliumsilikate.* a) *Natürlich.* $NaBeHSi_3O_8$. — Zu S. 261, Ende von D, a). — Gef. im *Eudidymit* durch Flink 12.66 % Na_2O, 11.15 BeO, 72.19 SiO_2, 3.84 H_2O, Summe 99.84. W. C. Brögger (*Nyt. Mag. for naturvid.* **31**, II, 196; *Bull. soc. franç. minér.* **12**, (1889) 45).

b) *Künstlich.* — Gleich hier hinter lies auf S. 261. — α) *Verschiedenes.* [Vgl. a. F. Ulffers (*J. prakt. Chem.* [2] **76**, (1907) 143).

Auf S. 261 ist vor Abschnitt E. einzufügen:

β) $Na_2O,B_2O_3,4SiO_2,4H_2O$. — Durch Auslaugen der Schmelze [vgl. künstliche Zeolithe (S. 1314 oben)] mit W. Die Verb. ist sehr schwierig auszuwaschen und zu trocknen. Ausbeute 32.9 %. — Kleine perlmutterglänzende Kristalle. Gegen CaO können 8.1 % der Na_2O ausgetauscht werden. F. Singer (*Über künstl. Zeolithe u. ihren konstitut. Zusammenhang mit andern Silikaten, Dissert., Berlin* [Techn. Hochschule] **1910**, 34).

γ) $Na_2O,B_2O_3,5SiO_2,5H_2O$. — Durch Auslaugen der Schmelze $6Na_2O$, B_2O_3, $10SiO_2$. Ausbeute 40 %. — Kleine schuppenförmige Kristalle. Austauschfähigkeit 7.3 %. Singer.

	β) Berechnet	Singer Gefunden	γ) Berechnet	Singer. Gefunden.
Na_2O	13.93	14.09	11.85	11.60
SiO_2	54.19	54.44	57.61	57.42
H_2O	16.18	16.30	17.19	17.12

Silicium und Aluminium.

A. *Aluminium-Silicium.* — Statt dessen lies auf S. 261:

A. *Aluminiumsilicide.* — Zu S. 261, Z. 1 von Abschnitt A. — Al und Si sind fl. in allen Verhältnissen mischbar (thermische Unters. durch Zusammenschmelzen von 98.74%ig. Al und 96.61%ig. Si) und bilden keine Verbb. miteinander. Si scheint mit Al bis etwa 2% Al Mischkristalle zu geben, Al mit Si höchstens bis $^1/_2$% Si. Eutektikum 578° und 10% Silicium. Fraenkel (*Z. anorg. Chem.* **58**, 154; *C.-B.* **1908** II, 143). — Verbb. sind durch Zusammenschmelzen von Al und Si nicht zu erhalten. Eine Verb. ist jedenfalls in den Legierungen mit weniger als 5% Si vorhanden und wird vielleicht auf elektrolytischem Wege [aus Si enthaltendem Al; vgl. weiter unten] darzustellen sein. R. Frilley (*Rev. Mét.* **8**, (1911) 518).

Zu S. 261, Z. 2 des letzten Absatzes. — Durch Einführung von SiO_2 in einen Al-Ofen nach Héroult sind Legierungen mit mehr als 5% Si nicht zu erhalten. Gibt man mehr SiO_2 zu, so verdickt sich das Bad, steigt die Temp. und werden die Arbeitsbedingungen schlecht. Frilley.

Zu S. 261, Z. 3 des letzten Absatzes. — Fügt man bei der Darst. des Si nach Sainte-Claire-Deville (Elektrolyse von geschm. $KNaFl_2$ unter allmählichem Zusatz von SiO_2) Kryolith zum Bade, so erhält man, aber wohl nur durch rein zufällige Reduktion, eine kleine Menge Aluminiumsilicid. Frilley.

Zu S. 262, Z. 8 v. o. — Die Rk. nach Minet ist gleich im Anfange möglich; aber das Verf. ist praktisch auch kurze Zeit nicht durchzuführen, wenn man nicht so viel Fluoride zusetzt, wie sie für die erhaltenen Ausbeuten unzulässig sind. Frilley.

Zu S. 262, Ende des ersten Absatzes. — Durch Lösen von $CaSi_2$ in geschmolzenem Al entsteht unter teilweiser Zers. des $CaSi_2$ ein Aluminiumsilicid, das mit HCl an der Luft selbstentzündlichen Siliciumwasserstoff gibt. Donath u. Lissner (*Österr. Z. Berg.-Hüttenw.* **57**, 611; *C.-B.* **1909** II, 1707). — Erhitzt man reines Al in Stücken oder in Form entfetteten trockenen Pulvers im Porzellanschiffchen, so greift nach längerer Zeit das Al unter teilweiser Verflüchtigung das Schiffchen an unter B. von kristallinischen Al-Si-Legierungen. In einem Falle wurde ein Silicid Al_2Si gefunden [nicht analysiert]. Die B. von Silicid findet auch bei Verwendung eines offenen Al-Schiffchens statt, während sie im geschlossenen ausbleibt. E. Kohn-Abrest (*Compt. rend.* **150**, 169; *C.-B.* **1910** I, 996). — Durch Behandlung von Kaolin in einem Lichtbogenofen [Apparatur im Original] fällt ein Gemenge von Al und Si, das ohne weiteres in der Metallurgie des Fe verwendbar ist und bei Erhitzung auf 900° im Strahlungsofen reines Si und geschm. Al mit 5% Si ergibt. E. Viel (*J. de l'Electrolyse* **15**, (1906) 1; *Rev. él.* **5**, (1906) 187; *Glückauf* **42**, (1906) 1553). Man reduziert im elektrischen Ofen SiO_2 durch Al; ein aluminothermisches Verf., bei dem der Bogen zur Zündung dient. Man kann Sand und Al-Späne benutzen, während nach Goldschmidt fein gepulverte, völlig trockne und innig gemischte Materialien notwendig sind. Es geht etwas Fe in die Legierung. So werden Legierungen mit 30% bis 96% Si erzeugt. Die mit weniger Si werden durch Zusammenschmelzen der 30%ig. mit Al im Tiegel erhalten. Im Flammenbogen-Ofen ist die Herst. selbst unter geschm. Kryolith sehr schwierig, weil die Rk. fast explosionsartig verläuft. Bei Gehalten über 30% Si wird das Schmelzen im Tiegel (über 900°) schwierig. — Legierungen mit 0 bis 10% Si ähneln dem Al; Farbe etwas grauer, Festigkeit etwas größer, gut zu bearbeiten, gegen chemische Agentien ebenso widerstandsfähig, wenn nur sehr wenig Fe als Verunreinigung vorhanden ist. Mit 10% bis

20% Si krist., glänzend; bis 15% Si in der Wärme schmiedbar, darüber schwierig. Mit 20% bis 38% Si: große kristallinische Flächen, bläuliche etwas matte Farbe, leicht zu pulvern. Über 38% Si erscheinen Kristalle von Si, die bei 40% bis 55% Si als Filz die M. zusammensetzen. Von 55% Si ab sieht die Legierung wie geschm. Si aus. — Einzelne Legierungen [dargestellt solche mit 3, 5, 10, 20, 30, 38, 47.5, 57, 64, 71, 82, 83.7, 84.5, 85.2, 88, 96.5% Si]: Die D. [Zahlen im Original] weicht im Durchschnitt um 0.06 von der nach $y = \frac{100 \times 2.6 \times 2.4}{x \times 2.6 + (100-x)\,2.4}$ ber. ab; die Kurve zeigt keine auf die Existenz einer Verb. deutende Eigentümlichkeit. Dasselbe gilt vom metallographischen Befunde (nach Angriff durch HCl) [Mikrophotographien im Original], der zusammengeballte Kristalle von Si im Al zeigt. Völlig l. in geschm. Alkalihydroxyden und -karbonaten, sowie in konz. h. alkal. Lsgg. HNO_3 greift, selbst in der Wärme, außerordentlich langsam an, H_2SO_4 leicht und langsam, HFl und HCl heftig unter Hinterlassung eines Rückstandes [Zus. siehe weiter unten]. Ein Gemenge von HNO_3 und HFl löst vollständig mit außerordentlicher Heftigkeit. Frilley.

Man wirft auf geschm. Al ein Gemenge von SiO_2 und pulvrigem Al oder C. So sind nicht mehr als 3% Si in die Legierung einzuführen. Frilley. — Beim Erhitzen von 1 Mol. Al_2O_3 mit 3 Mol. SiC [vgl. S. 1249] (CaO und MgO als Flußmittel) auf 1700° ist in 10 Minuten keine beginnende Rk. wahrzunehmen. An der mit den oxydierenden Ofengasen in Berührung stehenden Oberfläche bildet sich eine Kruste von Aluminiumsilikat. L. Baraduc-Muller (*Rev. Mét.* **7**, (1910) 687). — Man behandelt ein Gemenge von Kaolin und Holzkohle im elektrischen Ofen. So entstehen eisenreiche Legierungen [s. ds. Handb., IV, **2**], die beim Behandeln mit HCl fast nur graphitisches Si hinterlassen. Frilley. [Vgl. a. unter Si, Al und Mg.]

(1) Ein auf elektrolytischem Wege unmittelbar gewonnenes siliciertes Al gibt beim Behandeln mit HCl 1.16% Fe, 4.90 Unl., (2) ein durch Schmelzen von Al mit einer 10% Si enthaltenden Legierung gewonnenes 1.40 Fe, 5.12 Unl. Der unl. Rückstand von (1) enthält 62.80% in HFl Lösliches, 9.01 in HFl Unl., aber in einem Gemenge von HNO_3 und HFl Lösliches, 25.20 Al_2O_3, 2.60 Fe_2O_3; der von (2) entsprechend 4.72, 70.00, 23.20, 1.30. Frilley.

B. *Aluminiumsilikate.* — Gleich hier hinter ist auf S. 262 einzufügen. — Versuch einer rationellen Terminologie: Morozewicz (*Kosmos* **32**, (1907) 496; *Z. Kryst.* **48**, (1911) 523; *C.-B.* **1911** I, 344).

I. *Natürliche.* a) Al_2SiO_5. α) *Disthen.* — Zu S. 262, Z. 1 von Abschnitt B, I, a, α). — *Cyanit* ist die blaue Varietät.

β) *Sillimanit.* — Zu S. 262, Z. 7 von Abschnitt β). — Gleich hinter Vernadsky lies (*Bull. soc. franç. minér.* **12**, (1889) 447; **13**, (1890) 256; — Am Ende des Abschnitts: Künstlichen Sillimannit siehe unter II, a).

δ) $Al_8Si_3O_{18}$. *Dumortierit.* — Zu S. 262, Z. 4 v. u. — Dunkelblaue kristallinische Körnchen. D. 3.36. Damour (*Bull. soc. franç. minér.* **4**, (1881) 6). [S. a. unter F. (S. 1302)].

b) *Wasserhaltig. Alumokieselsäuren.* $H_2Al_2Si_nO_{2n+4}$. — Zu S. 263, Z. 2 v. o. — Man kann unterscheiden: $H_2Al_2Si_2O_8$ (Kaolin), $H_2Al_2Si_3O_{10}$ (Cymolith), $H_2Al_2Si_4O_{12}$ (Pyrophyllit), $H_2Al_2Si_5O_{14}$ (im Harmotom), $H_2Al_2Si_6O_{16}$ (im Albit). Man nenne $H_2Al_2Si_2O_8$ Alumodikieselsäure u. s. f. Morozewicz.

α) $H_4Al_2Si_2O_9$. *Kaolin.* — Zu S. 263, Z. 4 v. o. — R. N. Brackett u. J. F. Williams (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **42**, (1891) 21) stellen folgende Reihe der Kaolinitserie auf: 1. Rectorit, $Al_2O_3,2SiO_2,H_2O$, aq (monoklin?); 2. Kaolinit, $Al_2O_3,2SiO_2,2H_2O$ (monoklin oder 0) und Glieder der Kaolinitgruppe, $Al_2O_3,2SiO_2,2H_2O$ + aq (0); 3. $Al_2O_3,2SiO_2,3H_2O$; 4. Newtonit, $Al_2O_3,2SiO_2,4H_2O$, aq (rhomboedrisch). — Zur Klassifikation der Thone: H. Stremme (*Chem. Ztg.* **35**, 529; *C.-B.* **1911** II, 159).

Zu S. 263, Ende von Abschnitt α). — Eine Varietät aus der Steinkohlenformation wird zuweilen als *Pholerit* bezeichnet. Solcher von Saint-Gilles bei Lüttich enthält 40.27 (40.12)% Al_2O_3, 45.95 (45.97) SiO_2, 13.88 (13.91) H_2O, neben Spuren von CaO, MgO, Fe_2O_3 und Alkalien. L. L. de Koninck (*Bull. Acad. Belg.* [2] **44**, (1877) Nr. 12; *Z. Kryst.* **2**, (1878) 661).

Auf S. 263 ist hinter C, γ^3) einzufügen:

γ^4) *Termierit.* $Al_2O_3,6SiO_2,18H_2O$. — Formel des mit W. gesättigten Stoffes. — Ähnelt im Aussehen dem Halloysit. Äußerlich amorph; aus doppelbrechenden Zonen zusammengesetzt. Nach einigem Liegen an der Luft hellgrau, undurchsichtig. Muschliger Bruch. D^{12}. 1.549. Absorbiert viel W. (72% der wasserfreien Substanz), viel weniger Benzol, Ae., Methylenjodid und andere Fll., die durch W. verdrängt werden können. Hält an feuchter Luft etwa 18% H_2O zurück. Heiße HCl greift schwierig an. — Gef. (in der wasserfreien M.) 15.00% Al_2O_3, 11.77 CaO, 0.47 MgO, 4.85 Fe_2O_3 (wahrscheinlich teilweise als FeO), 78.29 SiO_2, Summe 100.38. G. Friedel (*Bull. soc. franç. minér.* **24**, (1901) 7).

II. *Künstliche.* a) *Auf trocknem Wege.* — Zu S. 263, Z. 4 von Abschnitt a) (vor α)). — Zwischen Al_2O_3 und SiO_2 ist im Kontakt mit der Schmelze nur Al_2SiO_5 (Sillimanit, in den Andalusit und Cyanit bei über 1300° allmählich übergehen) stabil. [Weiteres im Original.] E. S. Shepherd u. G. A. Rankin (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **28**, 293; *C.-B.* **1909** II, 1790). — Aluminiumsilikat (wie es den Hauptbestandteil des Porzellans ausmacht) leitet bei 300° bis 900° elektrisch nicht. Von 900° ab scheint das Leitvermögen mit der Temp. zuzunehmen. F. Haber (*Z. anorg. Chem.* **57**, 154; *C.-B.* **1908** I, 1022).

Auf S. 263, Z. 6 von Abschnitt II, a) ist hinter α) einzuschalten: α¹) Al_2SiO_5. *Sillimanit.* — Darst. von künstlichem aus Schmelzen siehe bei Shepherd u. Rankin. — Die Brechungsindices von künstlichem Sillimanit sind merklich niedriger als die des Minerals. F. E. Wright bei Shepherd u. Rankin. — Bildet mit SiO_2 und mit Al_2O_3 Mischkristalle. R. C. Wallace (*Z. anorg. Chem.* **63**, 1; *C.-B.* **1909** II, 417).

Auf S. 263, Z. 8 v. u. ist vor ε) einzufügen. — δ¹) $Al_2O_3,2SiO_2$(?). — Man glüht $(NH_4)_2O,Al_2O_3,2SiO_2,2H_2O$ (aus dem entsprechenden Natriumzeolith [s. u.] dargestellt) über dem Teclu-Brenner (etwa 1000°) bis zur Gewichtskonstanz. — Es ist zweifelhaft, ob ein chemisches Individuum oder ein Zers.-Prod. vorliegt. F. Singer (*Dissert.*, 68). — δ²) Al_2O_3. $2SiO_2,2H_2O$ (hypothetische Thonsubstanz). — Vielleicht aus $(NH_4)_2O,Al_2O_3,2SiO_2.2H_2O$ durch abwechselndes Erwärmen in W. und nachheriges Trocknen mit anhaftendem W. bei 100° zu erhalten. F. Singer (*Dissert.*, 70).

Zu S. 263, Z. 5 v. u. — Fl. Kohlenstoffeisen reduziert Si aus allen Verbb. oder Gemischen von Al_2O_3 und SiO_2. H. Hanemann (*Üb. die Reduktion von Si aus Tiegelmater. durch geschm. kohlehalt. Eisen, Dissert., Berlin* [Technische Hochschule] **1909**, 21).

b) *Auf nassem Wege.* — Zu S. 264, Z. 15 v. o. — Fällungen der gemengten Gels von Al_2O_3 und SiO_2 und deren Beziehungen zu Allophan, Halloysit und Montmorillonit: Stremme (*C.-B. Miner.* **1908** II, 622; *C.-B.* **1908** II, 2032).

Auf S. 264 ist hinter E. einzufügen:

F. *Aluminiumborsilikat.* $8Al_2O_3,B_2O_3,6SiO_2,H_2O$. *Bzw.* $Al(AlO)_7(BO)H(SiO_4)_3$. — Natürlich als *Dumortierit.* — Rhombisch; a : c = 0.8897 : 0.6871. Beobachtete Formen b{010}, a{100}, l{120}, m{110}, g{320}, n{210}, d{102}, v{203}. Gewöhnlich nadlige Prismen, die Kristallflächen nicht hervortreten lassen. Nach dem Makropinakoid gut, nach dem Prisma {210} unvollkommen spaltbar. Härte = 7. D. (im Mittel) 3.30. Glasglanz. Gewöhnlich blau; seltener lavendelblau und grünblau bis schwarz. In größeren Stücken gewöhnlich undurchsichtig; in feinen Prismen durchscheinend bis durchsichtig. Ebene der optischen Achsen parallel dem Brachypinakoid; erste Mittellinie senkrecht zur Basis; negativ. Schön pleochroitisch von farblos zu kobaltblau, pistaziengrün, salmrot, tiefkarminrot und purpurrot (infolge von etwa 1½ Ti_2O_3, das Al_2O_3 teilweise ersetzt). Doppelbrechung stärker als die des Quarzes. — Schm. nicht vor dem Lötrohr, wird aber weiß. Gibt im Gemenge mit $KHSO_4$ und $CaFl_2$ in der Flamme für einen Augenblick (schwierig) Grünfärbung. — In den älteren Analysen wurde B_2O_3 übersehen [vgl. a. S. 262 unten]. Die von Ford stimmen teilweise gut auf obige Formel. Gef. (Mittel aus 2 Analysen) 63.31% Al_2O_3, (1.45 Ti_2O_3, 0.23 Fe_2O_3), 5.37 B_2O_3, 28.68 SiO_2, 1.52 H_2O. W. T. Schaller (*Z. Kryst.* **41**, (1906) 19). — Vgl. a. E. Bertrand (*Bull. soc. franç. minér.* **3**, (1880) 171; *Z. Kryst.* **6**, (1882) 294); F. Gonnard (*Bull. soc. franç. minér.* **4**, (1881) 2, 6); R. B. Riggs (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **34**, (1887) 406); B. B. Chamberlain (*Trans. N. Y. Acad.* **7**, (1888) Nr. 7; *Z. Kryst.* **17**, (1890) 446); A. Michel-Lévy u. A. Lacroix (*Compt. rend.* **106**, (1888) 777, 1546); F. Gonnard *Bull. soc. franç. minér.* **11**, (1888) 64; **15**, (1892) 230); J. S. Diller u. J. E. Whitfield

(*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **37**, (1889) 216); J. Romberg (*N. Jahrb. Miner. Beilage* **8**, (1893) 340); E. O. Hovey (*Bull. Am. Mus. Nat. Hist.* **7**, (1895) 342; *Z. Kryst.* **28**, (1897) 334); G. Link (*Z. Naturw.* **33**, (1889) 345); H. Rösler (*Z. Kryst.* **36**, (1902) 262); W. E. Ford (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **14**, (1902) 426). [S. a. unter B, I, δ).]

Silicium, Aluminium und Kalium.

A. *Kaliumaluminiumsilikate.* I. *Natürliche.* c) $K_2Al_2Si_8O_{16}$. *Orthoklas.* — Zu S. 265, Z. 2 von Abschnitt c). — Ungewöhnlicher Habitus von Orthoklaszwillingen: Ford u. Tillotson (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **26**, 146; *C.-B.* **1908** II, 2033). Existenz eines monoklinen, mit dem Orthoklas isomorphen Kalifeldspats. Barbier u. Prost (*Bull. soc. chim.* [4] **3**, 894; *C.-B.* **1908** II, 1202). Orthoklas und die basischen Endglieder der Plagioklasreihe. Dittler (*C.-B. Miner.* **1909**, 663; *C.-B.* **1910** I, 53).

Zu S. 265, Z. 19 v. u. — D. von Orthoklas ungeschm. 2.56, drei- bis viermal umgeschmolzen 2.332. A. Fleischer (*Z. d. Geol. Ges.* **62**, 417; *N. Jahrb. Miner.* **1911** I, 385; *C.-B.* **1911** II, 1373). — Schmp. zwischen 1180° und 1200°. E. Dittler (*Z. anorg. Chem.* **69**, (1911) 289).

Zu S. 266, Schluß des zweiten Absatzes. — Zers. der Feldspäte: Cushman u. Hubbard (*Office Public Roads, U. St. Dep. of Agric., Bull.* **28**, 23; *N. Jahrb. Miner.* **1908** II, 19; *C.-B.* **1908** II, 1204). Funk (*Sprechsaal* **42**, 13; *C.-B.* **1909** I, 878; *Z. angew. Chem.* **22**, 145; *C.-B.* **1909** I, 694). — Feldspat des als Ophit bekannten Gesteins von San-Bartholomeu bei Alcobaça. V. Souza-Brandão (*Communicações do Serviço Geologico de Portugal* **7**, 85; **8**, 12; *Z. Kryst.* **49**, 295, 296; *C.-B.* **1911** II, 301).

II. *Künstliche.* a) *Durch Schmelzen.* — Auf S. 269 ist vor b) [Verb. K_2O, Al_2O_3,$2SiO_2$ wird α)] einzufügen:

β) $K_2Al_2SiO_6$. ($K_2(AlO)_2SiO_4$). — Aus Schmelzen von hydratisiertem Kaolin in innigem Gemenge mit 10 T. reinem K_2CO_3 an feuchter Luft bei lebhafter Rotglut. — Gef. (nach dem Trocknen in der Leere und nach Abzug von 3% H_2O):

		K_2O	Al_2O_3	SiO_2	Sauerstoff-Verhältnis
Gef.	Weniger erhitzt	34.7	39.2	26.07	0.40 : 1.3 : 1
	stärker erhitzt	35.5	38.8	25.40	0.45 : 1.3 : 1
Berechnet		34.1	41.3	24.60	0.45 : 1.3 : 1
		36.65	40.05	23.3	0.5 : 1.5 : 1

[Weitere Angaben im Original.] A. Gorgeu (*Ann. Chim. Phys.* [6] **10**, (1887) 156).

Silicium, Aluminium und Lithium.

A. *Lithiumaluminiumsilikate.* a) *Natürliche.* β) *Spodumen.* — Auf S. 272 ist hiervor einzufügen. — $Li_2Al_2(SiO_3)_4$.

Zu S. 272, Z. 6 von Abschnitt a, β). — Kunzit wird durch X-Strahlen nicht verfärbt. C. Doelter (*Monatsh.* **32**, 299; *C.-B.* **1911** II, 339).

Silicium, Aluminium und Natrium.

A. *Natriumaluminiumsilikate.* I. *Natürlich.* — Gleich hier hinter füge auf S. 273 ein. — *und synthetisch.*

γ) $Na_2Al_2Si_4O_{12}$,$2H_2O$. *Analcim.* — Zu S. 274, Darst. (2) von γ). — Läßt man das Kalkwasser fort, so erhält man selten einzelne Kristalle, am häufigsten kuglige Anhäufungen mit rauher Oberfläche. A. de Schulten (*Bull. soc. franç. minér.* **5**, (1882) 8).

Zu S. 274, Z. 28 v. u. — 3. Durch die Rk. von SiO_2, Al_2O_3 und Na_2O in den Mengenverhältnissen, wie sie den Albit bilden, bei etwa 400° hübsche Ikositetraeder, die auf das polarisierte Licht nicht einwirken. [Weitere Angaben im Original.] C. Friedel u. E. Sarasin (*Compt. rend.* **97**, (1883) 291). — 4. Bei 100° bis 200° in verschlossenen Röhren aus Lsgg. von SiO_2, Al_2O_3 und Na_2O oder SiO_2, $AlCl_3$ und Na_2CO_3. — Das vorhandene W. (2 Mol.) ist sicher kein Kristallwasser. C. Doelter (*N. Jahrb. Miner.* **1890** I, 133).

ε) $Na_2Al_2Si_6O_{16}$. *Albit.* — Auf S. 277, Z. 4 von Abschnitt ε) ist vor *Ann. sc. Ec. norm.* **9**, (1889) 378 einzufügen. — *Compt. rend.* **84**, (1877) 1301). [Vgl. a. II, a, ζ (S. 1305).]

Zu S. 278, Z. 2 v. o. — Über Schmelz- und Erstarrungstempp. und Erscheinungen dabei vgl. E. Dittler (*Z. anorg. Chem.* **69**, (1911) 289).

II. *Künstlich.* a) *Durch Zusammenschmelzen.* — Gleich hier hinter ist im zweiten Absatz v. u. auf S. 278 einzufügen. — α⁰) *Allgemeines.* — Die Unters. des Systems Na_2O-Al_2O_3-SiO_2 gibt bei den Konzz., die den binären Systemen Na_2SiO_3-SiO_2, $NaAlO_2$-Al_2O_3, Al_2O_3-SiO_2 und den Schnitten Na_2SiO_3-$NaAlO_2$, $NaAlO_2$-SiO_2, Nephelin-Na_2SiO_3, Sillimanit-Nephelin, Al_2O_3-Nephelin angehören, an Kristallarten: Korund, Sillimanit, Nephelin, Na_2SiO_3, nicht Tridymit. Ein großer Teil der Mischungen (an SiO_2 reichere Schmelzen) gibt Gläser oder (an Al_2O_3 reichere Mischungen und ein Teil der $NaAlO_2$-Na_2SiO_2-Gemenge) kann bis 1950° nicht zum Schmelzen gebracht werden. Na_2SiO_3 gibt mit Al_2O_3 wahrscheinlich Mischkristalle in beschränktem Gebiete. R. C. Wallace (*Z. anorg. Chem.* **63**, 1; *C.-B.* **1909** II, 415).

β) $Na_2O,Al_2O_3,2SiO_2$. — Gleich hier hinter ist im letzten Absatz auf S. 278 einzufügen. – β¹) *Wasserfrei.*

Auf S. 279 ist vor b) einzufügen:

β²) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Durch Auslaugen der Schmelze $6Na_2O,2B_2O_3$, $Al_2O_3,2SiO_2$ mit W. [vgl. die künstlichen Zeolithe (S. 1314)]. Das Laugen erfolgt verhältnismäßig leicht und schnell. Ausbeute 78.6%. — Körnig kristallinisch. Vom Na_2O lassen sich 34% gegen CaO austauschen. — Natriumzeolith von der Firma I. D. Riedel besitzt dasselbe Aussehen und die gleichen Eigenschaften. F. Singer (*Über künstl. Zeolithe u. ihr. konstitut. Zusammenhang mit and. Silikaten, Dissert., Berlin* [Techn. Hochschule] **1910**, 46).

		Singer	
Na_2O	19.34	19.47	19.33
Al_2O_3	31.83	31.42	31.36
SiO_2	37.62	37.50	37.22
H_2O	11.21	11.63	12.15
$Na_2O,Al_2O_3,2SiO_2,2H_2O$	100.00	100.02	100.06

Über ein Prod. $Na_2O,1.3Al_2O_3,2.7SiO_2,5H_2O$ s. Singer (a. a. O., 47).

γ) $Na_2O,Al_2O_3,3SiO_2,4H_2O$. — Durch Auslaugen der Schmelzen 1) $10Na_2O,Al_2O_3,10SiO_2$; 2) $15Na_2O,Al_2O_3,15SiO_2$; 3) $6Na_2O,Al_2O_3,8SiO_2$. Durchschnittliche Ausbeute nach 1) 45.45%, 2) 54.4%, 3) 98%. — Nach 1) feinkörnig, 2) nicht kristallinisch, schwer filtrier- und auswaschbar, 3) kleine schuppenartige perlmutterglänzende Kristalle. Gegen CaO lassen sich im Mittel austauschen nach 1) 22.8, 2) 29.2, 3) 16% Na_2O. F. Singer (a. a. O., 22).

			Singer				
		1)		2)		3)	
Na_2O	14.88	15.80	15.40	15.04	15.24	14.80	14.99
Al_2O_3	24.48	24.00	23.94	24.21	24.01	24.33	24.40
SiO_2	43.40	43.02	43.26	43.02	42.84	44.00	44.02
H_2O	17.24	17.00	16.74	17.30	17.81	16.90	17.01
$Na_2O,Al_2O_3,3SiO_2,4H_2O$	100.00	99.82	99.34	99.57	99.90	100.03	100.42

[Über Prodd. $Na_2O,Al_2O_3,2.9SiO_2,6.3H_2O$ und $Na_2O,Al_2O_3,3.4SiO_2,5H_2O$ siehe Singer (a. a. O., 48).]

δ) $Na_2O,Al_2O_3,4SiO_2,4H_2O$. — Durch Auslaugen der Schmelzen 1) $5Na_2O$, $Al_2O_3,7SiO_2$; 2) $7Na_2O,Al_2O_3,10SiO_2$. Ausbeute nach 1) 97%. 2) 87.3%. — Kleine schuppenförmige perlmutterglänzende Kristalle. Gegen CaO lassen sich von Na_2O austauschen nach 1) 7, 2) 25.5%. Singer (a. a. O., 23, 24).

		Singer 1)		Singer 2)	
Na_2O	13.00	13.37	13.37	13.06	13.25
Al_2O_3	21.38	21.04	20.84	21.14	21.10
SiO_2	50.55	50.20	50.19	50.10	50.08
H_2O	15.07	15.40	15.10	15.31	15.32
$Na_2O,Al_2O_3,4SiO_2,4H_2O$	100.00	100.01	99.50	99.61	99.75

[Über ein Prod. $Na_2O,Al_2O_3,4.1SiO_2,8H_2O$ siehe Singer (a. a. O., 48).]

ε) $Na_2O,Al_2O_3,5SiO_2,5H_2O$. — Durch Auslaugen der Schmelzen 1) $6Na_2O,Al_2O_3,9SiO_2$; 2) $7Na_2O,Al_2O_3,11SiO_2$; 3) $6Na_2O,Al_2O_3,10SiO_2$; 4) $7Na_2O,Al_2O_3,12SiO_2$. Ausbeute nach 1) 96.53, 2) 86.3, 3) 98, 4) 90%. Die Schmelze 4) ist im Vergleich zu den andern sehr leicht durch W. aufschließbar. — Kleine blätterartige Kristalle, nach 3) auch große, schön glänzende, außerordentlich dünne Kristalle, nach 4) perlmutterglänzend. Austauschfähigkeit nach 1) 23, 2) 38.7, 3) 32.5, 4) 28.4%. Singer (a. a. O., 24, 25, 27).

	Singer 1)		2)		3)		4)	
Na_2O	11.16	11.46	11.38	11.30	11.44	11.25	11.33	11.10	11.01
Al_2O_3	18.37	18.29	18.11	18.20	18.12	18.40	18.46	18.36	18.35
SiO_2	54.29	53.99	53.98	54.10	53.78	54.36	53.99	54.59	54.43
H_2O	16.18	16.41	16.57	16.22	16.42	16.23	16.41	16.02	15.77
$Na_2O,Al_2O_3,5SiO_2,5H_2O$	100.00	100.15	100.04	99.82	99.76	100.24	100.19	100.07	99.56

ζ) $Na_2O,Al_2O_3,6SiO_2,4H_2O$. — Durch Auslaugen der Schmelzen 1) $6Na_2O,Al_2O_3,11SiO_2$; 2) $5Na_2O,Al_2O_3,10SiO_2$. Ausbeute nach 1) 74.5, 2) 99.2%. — Kleine perlmutterglänzende Kristalle. Gegen CaO lassen sich von Na_2O austauschen nach 1) 29.4, 2) 21%. Singer (a. a. O., 28). Gibt beim Glühen über dem Teclubrenner mit Albit ($Na_2O,Al_2O_3,6SiO_2$) isomere Prodd., die einen niedrigeren F. haben (nach 1) noch niedriger als nach 2)). Singer (a. a. O., 66).

	Singer 1)		Singer 2)	
Na_2O	10.37	10.01	10.05	10.17	10.04
Al_2O_3	17.08	17.06	17.05	17.22	17.31
SiO_2	60.53	60.52	60.55	60.55	60.59
H_2O	12.02	12.23	12.24	12.21	12.27
$Na_2O,Al_2O_3,6SiO_2,4H_2O$	100.00	99.82	99.89	100.15	100.21

η) $Na_2O,Al_2O_3,7SiO_2,5H_2O$. — Durch Auslaugen der Schmelze $5Na_2O,Al_2O_3,9SiO_2$. Schwierig zu waschen. Ausbeute 95.4%. — Kleine perlmutterglänzende Kristalle. Austauschfähigkeit 22.1%. — Singer (a. a. O., 26).

	Singer	
Na_2O	9.17	9.15	9.18
Al_2O_3	15.09	15.09	15.08
SiO_2	62.43	62.50	62.38
H_2O	13.31	13.20	13.38
$Na_2O,Al_2O_3,7SiO_2,5H_2O$	100.00	99.94	100.02

ϑ) $Na_2O,Al_2O_3,10SiO_2,7H_2O$. — Durch Auslaugen der Schmelze $5Na_2O,Al_2O_3,8SiO_2$. Ausbeute 65.45%. — Sehr kleine blätterartige perlmutterglänzende Kristalle. Na_2O läßt sich gegen CaO nicht austauschen. Singer (a. a. O., 25).

	Singer	
Na_2O	6.95	7.08	7.10
Al_2O_3	11.42	11.80	11.75
SiO_2	67.54	67.02	67.03
H_2O	14.09	13.98	13.79
$Na_2O,Al_2O_3,10SiO_2,7H_2O$	100.00	99.88	99.67

ι) $Na_2O.Al_2O_3.12SiO_2.6H_2O$. — Durch Auslaugen der Schmelze $4Na_2O.Al_2O_3.8SiO_2$. Zers. durch W. sehr langsam. Ausbeute 67.1%. — Blätterartige perlmutterglänzende Kristalle. Ohne Austauschfähigkeit. Singer (a. a. O., 26).

		Singer	
Na_2O	6.23	6.51	6.89
Al_2O_3	10.34	10.00	10.03
SiO_2	72.70	72.59	72.33
H_2O	10.83	10.62	10.46
$Na_2O.Al_2O_3.12SiO_2.6H_2O$	100.00	99.72	99.71

κ) $Na_2O.Al_2O_3.15SiO_2.5H_2O$. — Durch Auslaugen der Schmelze $3Na_2O.Al_2O_3.7SiO_2$. Zers. durch W. sehr langsam. Ausbeute 53.6%. — Sehr kleine schuppenförmige Kristalle. Ohne Austauschfähigkeit. Singer (a. a. O., 27).

		Singer	
Na_2O	5.35	5.48	5.57
Al_2O_3	8.80	8.60	8.58
SiO_2	78.10	78.08	77.85
H_2O	7.75	7.71	7.60
$Na_2O.Al_2O_3.15SiO_2.5H_2O$	100.00	98.87	99.60

λ) $Na_2O.Al_2O_3.20SiO_2.8H_2O$. — Durch Auslaugen der Schmelze $4Na_2O.Al_2O_3.9SiO_2$. Zers. durch W. schwer. Ausbeute 46.8%. — Kleine perlmutterglänzende Kristalle. Ohne Austauschfähigkeit. Singer (a. a. O., 29).

		Singer	
Na_2O	4.10	4.19	4.16
Al_2O_3	6.74	6.59	6.60
SiO_2	79.66	79.80	79.97
H_2O	9.50	9.43	9.42
$Na_2O.Al_2O_3.20SiO_2.8H_2O$	100.00	100.01	100.15

b) *Auf nassem Wege.* α) $6Na_2O.3Al_2O_3.8SiO_2$. — Zu Abschnitt b, α) auf S. 279. — 5 g Muskovit, 40 ccm 9%ig. NaOH, 36 Stdn. bei 508° bis 510°. — Farblose klare monokline (pseudokubische) Kristalle. $D.^{12.5}$ 2.660. HCl greift. selbst in der Kälte. leicht an. — Gef. 31.25% Na_2O, (0.25 CaO), 26.43 Al_2O_3, 41.92 SiO_2. Summe 99.85 (ber. 32.12, 26.42, 41.45). G. Friedel (*Bull. soc. franç. minér.* **22**. (1899) 20).

β) $Na_2O.Al_2O_3.2SiO_2.xH_2O$. — So lies auf S. 279, 1. Zeile des letzten Absatzes und füge dann an:

β[1]) *Mit 1 Mol. H_2O.* — Entsteht durch Einw. von Na_2CO_3-Lsg. auf Glimmer bei hoher Temp. statt der von G. Friedel (*Bull. soc. franç. minér.* **19**, (1896) 5) angegebenen komplizierter zusammengesetzten Verb. — Die Zus. nähert sich der des Thomsonits, zeigt aber geringeren Gehalt an H_2O und Na statt Ca. — Gef. 19.09% Na_2O. (3.19 K_2O), 32.95 bzw. 34.06 Al_2O_3, 38.98 bzw. 39.41 SiO_2, 5.80 H_2O. Summe 100.1 (ber. 20.53, 33.77, 39.73, 5.96. Summe 99.99). C. Friedel (*Bull. soc. franç. minér.* **22**, (1899) 17).

β[2]) *Mit 3 Mol. H_2O.* — Hierher der letzte Absatz von S. 279 und der erste von S. 280.

B. *Natriumaluminiumsilikate mit Natriumsalzen.*

Gruppe der Ultramarine. — Zu S. 282, Z. 3 v. o. — *Künstliches Ultramarin* wird durch starkes Erhitzen von eisenfreiem Thon mit Na_2CO_3 und S (Soda-Verf.) oder mit Na_2SO_4 und C (Sulfat-Verf.) oder nach einem kombinierten Verf. dargestellt. [Die folgende kurze Übersicht, bis auf die neueren Angaben, nach R. Hoffmann (*Ultramarin, Braunschweig* **1902**), auch in Muspratt-Bunte (*Encyklop. Handb. der Techn. Chem.*, 4. Aufl., *Braunschweig* **1905**, VIII, 1495), mit Literaturverzeichnis bis 1899]. Man unterscheidet kieselsäurearme und kieselsäurereiche Ultramarine. Grundlage für die ersteren ist $Al_6Si_6O_{21}$, für die letzteren $Al_4Si_6O_{18}$. In beiden Verbb. werden durch Einw. von alkal. Verbb. beim Glühen Ver-

wandschaftseinheiten frei, wodurch die Aufnahme weiterer At.-Gruppen ermöglicht wird. Aufnahme von Na_2O führt erst nach weiteren Veränderungen zu den Ultramarin-Verbb. im engeren Sinne, Aufnahme von Na_2S kann sie unmittelbar ergeben. Auf erstere Weise entsteht $Na_{10}Al_6Si_6O_{26}$ und daraus die erste Ultramarin-Verb. der *SiO_2-armen Reihe* in der *niederen Schwefelungsstufe* (aus dem reinen Sulfat-Verf.), das *weiße Ultramarin* $Na_{10}Al_6Si_6O_{24}S_2$, das schon C. G. Gmelin (*Naturw. Abh. einer Ges. in Württemberg* **2**, (1828) 191; *Pogg.* **14**, (1828) 363) beobachtete. In reinem Zustande ist es jedenfalls frei von Polysulfiden, während in den dargestellten Prodd. stets sich ein Überschuß von S findet. Vgl. die Analysen von H. Ritter (*Über Ultramarin, Dissert., Göttingen* **1860**; *C.-B.* **1860**, 705, 727); R. Hoffmann; Knapp u. Ebell (*Dingl.* **229**, (1878) 69, 173); R. Rickmann (*Dingl.* **232**, (1879) 164). Es besteht u. Mk. aus Kristallkörnern, die wahrscheinlich regulär sind. C. Grünzweig bei R. Hoffmann (*Über die Entw. der Ultramarinfabr. von 1862 bis 1873*; *Über Ultramarin*; *Frankfurt a. M.* **1873**), auch bei A. W. Hofmann (*Amtl. Ber. Wien. Weltausst.* III, **1**, 678); C. Grünzweig u. R. Hoffmann (*Ber.* **9**, (1876) 864). Wird dem Mol. des weißen Ultramarins durch Reagentien, die leicht einfache Na-Salze bilden können, so viel Na entzogen, daß Na_2S in Na_2S_2 übergeht, so entsteht das *grüne Ultramarin* $Na_8Al_6Si_6O_{24}S_2$ [vgl. die Analysen von G. Guckelberger (*Ann.* **213**, (1882) 182); E. Dolfus u. F. Goppelsroeder (*Étude prat. et théor. sur les Outremers verts, bleus et violets, Mulhouse* **1875**); E. Brenlin (*Ann.* **97**, (1856) 295)], und, wenn durch Fortschreiten der Rk. Na_2S_4 sich bildet, *Ultramarinblau* $Na_7Al_6Si_6O_{24}S_3$. Ritter betrachtet neben Natriumpolysulfid noch -Oxysulfid als wesentlichen Bestandteil. Im Fabrikbetriebe wird das Blau stets durch oxydierendes Rösten mit S hervorgerufen. Dieselbe Wrkg. üben Cl, NH_4Cl und andere Reagentien, J. G. Gentele (*Dingl.* **140**, (1856) 223; **141**, (1856) 116; **142**, (1856) 351; **160**, (1861) 453), ferner HCl, Knapp u. Ebell, Rickmann, K. Heumann (*Ann.* **203**, (1881) 174), auch SO_2 bei Abwesenheit von O, Ritter, aus. [Analysen in der genannten Literatur]. Weniger erforscht sind die Verhältnisse in der *mittleren Schwefelungsstufe* (aus dem Sulfat-Soda-Verf.). Das weiße Ultramarin dieser Reihe $Na_{12}Al_6Si_6O_{24}S_2$ ist noch nicht dargestellt; grünes $Na_9Al_6Si_6O_{24}S_2$ und blaues $Na_{7.5}Al_6Si_6O_{24}S_2$ werden im Fabrikbetriebe erhalten und wurden mehrfach untersucht. In der *hohen Schwefelungsstufe* (aus dem reinen Soda-Verf.) wurde weißes Ultramarin $Na_{14}Al_6Si_6O_{24}S_4$ noch nicht erhalten, grünes $Na_{10}Al_6Si_6O_{24}S_4$ vielleicht. Blaues $Na_8Si_6Al_6O_{24}S_4$ wurde früher fabrikmäßig dargestellt [vgl. die Analysen von A. Böckmann (*Ann.* **118**, (1861) 212)]; es ist analog zusammengesetzt wie das natürliche Ultramarin des Lasursteins [vgl. S. 281; C. Brögger u. H. Bäckström (*Z. Kryst.* **18**, (1890) 209)]. Zur Darst. der *SiO_2-reichen Reihe* gibt man zum Thon noch SiO_2 (1 Mol. SiO_2 auf 1 Mol. $Al_2Si_2O_7$). Erhitzt man mit Na_2CO_3 vorsichtig auf mäßige Rotglut, so entsteht das Grundsilikat dieser Reihe $Na_4Al_4Si_6O_{20}$. P. G. Silber (*Ber.* **14**, (1881) 941), und aus diesem bei der Rohmischung des Fabrikbetriebes sofort *Ultramarinblau* $Na_8Al_6Si_6O_{22}S_4 = Na_4Al_4Si_6O_{20}.Na_2S_4$, vorübergehend vielleicht [vgl. R. Hoffmann (a. a. O.; *Ann.* **194**, (1878) 1)] grünes Ultramarin. [Über ein wahrscheinlich niedriger geschwefeltes Ultramarinblau vgl. Guckelberger]. Aus diesem Ultramarinblau bilden sich durch Einw. von HCl und O, vielleicht durch Übergang von Na_2S_4 in Oxysulfide, das auch fabrikmäßig dargestellte *rote und gelbe Ultramarin*. $Na_8Al_4Si_6O_{22}S_2 = Na_8Al_4Si_6O_{19}.NaO_3S_2$ und $Na_8Al_4Si_6O_{22}S_{2.5} = Na_8Al_4Si_6O_{19}.NaO_3S_{2.5}$(?). Leitet man H oder Leuchtgas über schwach glühendes Ultramaringelb, so geht es unter B. von H_2O sehr schnell in ein intensives Blau über. C. Grünzweig bei P. G. Silber (*Ber.* **13**, (1880) 1854). — Wird S durch aeq. Mengen Se und Te ersetzt, so erhält man purpurrotes *Selenultramarin* und grünes *Tellurultramarin*. Sie werden, wie das Schwefelultramarin, durch fortgesetztes Erhitzen an der Luft weiß, durch Erhitzen mit C wieder gefärbt. Verd. Säuren zers. unter Abscheidung von Se bzw. Te und Entw. von H_2Se bzw. H_2Te. Th. Morel (*Bull. soc. chim.* [2] **28**, (1877) 522). Vgl. a. E. Guimet (*Bull. soc. chim.* [2] **27**, (1877) 480; *Ann. Chim. Phys.* [5] **13**, (1878) 102). Auch schon von Leykauf dargestellt. R. Wagner (*Ber. über die Chem. auf der Weltausst. in Philadelphia von 1876*). Natriumaluminiumsilikat geht durch Glühen in H_2Se und dann in SeO_2 in rotes Selenultramarin über; analog erhält man ein gelbes Tellurultramarin. J. F. Fluge (*Compt. rend.* **85**, (1877) 570). — Bei Ersatz des Na im gewöhnlichen Ultramarin durch K, Li, Ba, Ca, Mg erhält man auch gefärbte Prodd. Morel. Direkt kann Lithiumultramarin nicht dargestellt werden. R. Hoffmann bei Muspratt-Bunte (a. a. O., 1613). Werden 0.8 g bei 190° getrocknetes Silberultramarin [s. ds. Handb. V, **2**, 185] mit 4.4 g KJ (weniger schön mit KBr und KCl) bis eben zum Schmelzen erhitzt, so bleibt nach dem Ausziehen mit KCN blaues *Kaliumultramarin* zurück; wird das Silberultramarin vorher an der Luft geröstet, so entsteht ein grasgrünes Prod. Ebenso gefärbtes *Natriumultramarin* wird analog erhalten. Die Alkaliultramarine gehen beim Erhitzen mit $AgNO_3$-Lsg. in Silberultramarin über. Blaues *Lithiumultramarin* wird wie das Kaliumultramarin erhalten und zeigt ein ähnliches Verhalten. Beim Erhitzen in SO_2 und Luft oder in HCl-Gas und Luft geht es sehr leicht und schnell in ein grünes, dann in ein gelbes Prod. über, das beim Erkalten pfirsichblütrot wird.

K. Heumann (*Ber.* **12**, (1879) 784; *Ann.* **201**, (1880) 262). Durch Kochen mit NH_4Cl, NH_3 oder K-Salz-Lsg. kann das Na teilweise durch NH_4 oder K ersetzt werden. J. Wunder (*Chem. Ztg.* **30**, 61, 78; *C.-B.* **1906** I, 976). — Erhitzt man Silberultramarin mit überschüssigem Äthyljodid im geschlossenen Rohr auf 180° 50 bis 60 Stunden, wobei nach 10 oder 50 Stunden der Inhalt des Rohrs mit A. gewaschen und von neuem Äthyljodid zugesetzt wird, wenn nötig unter Wiederholung, bis kein AgJ mehr abgeschieden wird, so erhält man nach dem Waschen hellgraues, fahles *Äthylultramarin*, das sich beim Erhitzen unter B. von Äthylsulfid zers. und beim Erhitzen mit NaCl gewöhnliches Ultramarin liefert. De Forcrand (*Compt. rend.* **88**, 30; *Ann. Chim. Phys.* [5] **17**, 559; *Bull. soc. chim.* [2] **31**, 161; *J. B.* **1879**, 1158). Ein ähnliches Verhalten zeigen die Jodide anderer Alkoholradikale und eine Anzahl quaternärer Ammoniumjodide. Forcrand bei Hoffmann. Ultramarine mit Äthylen-, Naphtalin- und Triphenylmethan-Radikalen konnten nicht rein und einheitlich erhalten werden. Sie enthalten eine S-Gruppe, die sie beim Erhitzen an der Luft verlieren. Beständig gegen HCl in der Kälte. C. Chabrié u. F. Levallois (*Compt. rend.* **143**, 222; *C.-B.* **1906** II, 919).

Neuere Einzelheiten: Bei der Darst. werden die jetzigen zwei Phasen durch drei ersetzt. Man erhitzt zunächst 3 Stunden unter Ausschluß der Luft auf 650° bis 700°, voroxydiert dann bei 850° bis 700° durch Lüftung, vorsichtiges und darauf energisches Rühren eine Stunde lang, und rührt schließlich bei derselben Temp. Oxydationsmittel ($NaNO_3$, sauerstoffreiche Mn-Verbb. oder besonders $NaClO_3$) in die M. ein. L. E. Nottelle u. M. J. Corblet (*D. R.-P.* 206466 (1907); *C.-B.* **1909** I, 1061). Zeolithe oder zeolithartige Körper (α-Zeolithe, d. h. Aluminatsilikate, die Na direkt an den Kern: Al.O.Al: gebunden haben, F. Singer (*Sprechsaal* **44**, 52, 69; *C.-B.* **1911** I, 967)) sind durch verschiedene S-Verbb. leicht in Ultramarin oder ultramarinartige Prodd. überzuführen. Man behandelt sie mit den Sulfiden, Polysulfiden, Oxysulfiden oder Sulfhydraten der Alkalien, alkal. Erden, anorganischen oder organischen Ammonium-, Phosphonium-, Arsonium-, Stiboniumbasen oder organischer Radikale durch Kochen in wss. Lsg. oder Suspension, Kochen unter Druck, Schmelzen oder Glühen. So entsteht aus $Na_2O,Al_2O_3,2SiO_2,2H_2O$ ein Ultramarin $3(Na_2O,Al_2O_3,2SiO_2)$, Na_2S, durch Kochen mit Na_2S blaugrün, durch Schmelzen damit mehr grün. Behandeln mit Natriumpolysulfid gibt ein leuchtend hellgrünblaues Prod. $Na_2O,Al_2O_3,2SiO_2$, $6H_2O$ liefert fast dieselben Färbungen. $Na_2O,Al_2O_3,SiO_2,2H_2O$ wird durch Behandlung mit Na_2S oder Na_2S_5 hellgrauviolett. Schles. Labor. für Thonind. Felix Singer (*D. R.-P.* 221344 (1909); *C.-B.* **1910** I, 1857). Nosean ($Na_2SO_4,2Na_2Al_2Si_2O_8$) wird ultramarinfarben beim Erhitzen in einer S-Atmosphäre. P. Rohland (*Chem. Ztg.* **30**, 375; *C.-B.* **1906** II, 6). — Ultramaringrün läßt sich als einheitliche chemische Verb. aus S-reicher Mischung durch Brennen im luftdichten Tiegel darstellen; es ist quantitativ in die Verbb. Ultramarinblau, -violett und -rot überzuführen. Aus fertigem Violett wird durch HCl kein H_2S mehr entwickelt. Im Violett ist $^1/_6$ des Na vom Blau durch H ersetzt, sodaß vielleicht das an S direkt gebundene Na bei seiner Darst. frei wird; das noch gebundene SH hat sich oxydiert unter B. einer Thiosulfat-Verb. Bei der B. von Rot treten von den noch übrigen 5 At. Na zwei weitere aus. Wunder. In den Ultramarinen liegen wohl keine einheitlichen chemischen Individuen vor, sondern vielleicht verd. feste Lsgg., in denen Dissoziations-Prodd. von Thiosulfat, vielleicht S, in feinster Form bei mol. Durchdringung mit Al_2O_3, SiO_2, B_2O_3 oder Oxyden des S vorhanden sind. Die Synthese, die Rkk. und das Verhalten in H führen zu der Annahme, daß S_2O_3''-Ionen zugegen sind. Zur B. der Thiosulfate dürften Sulfite nötig sein, die durch den Luft-O gebildet werden oder dem O der Beschickung entstammen. J. Hoffmann (*Chem. Ztg.* **34**, 821; *C.-B.* **1910** II, 1509). Na_2S und elementarer S können nicht als wesentliches Prinzip angesehen werden; Sulfat und Thiosulfat sind als Verunreinigung zu betrachten. J. Hoffmann (*Z. angew. Chem.* **19**, 1089; *C.-B.* **1906** II, 721). Die Beständigkeit gegen hoch konz. Säuren [vgl. weiter unten] spricht dafür, daß die gegen diese weniger widerstandsfähigen Polysulfide und Thiosulfate nicht vorhanden sind. Am nächsten liegt die Annahme von Verbb. des S mit Anhydriden (von denen bisher allerdings nur das blaue S_2O_3 bekannt ist). K. A. Hofmann u. W. Metzener (*Ber.* **38**, 2482; *C.-B.* **1905** II, 859). Der farbentragende Stoff, auch Na_2O, ist vielleicht in verd. fester Lsg. mit den Si enthaltenden Bestandteilen der Grundmasse. P. Rohland (*Z. angew. Chem.* **17**, 609; *Chem. Ztg.* **28**, 569; *C.-B.* **1904** II, 163, 571). Die Farbstoffe der Ultramaringruppe sind Thiozonate $\begin{matrix} S:S:S \\ \diagup\quad\diagdown \\ R \quad SR \end{matrix}$.

H. Erdmann (*Ann.* **362**, 133; *C.-B.* **1908** II, 1089). — Wird in Suspensionen wohl durch eine kolloide Hülle schwebend erhalten; Zusatz von NaOH, NH_3, NaCl, $CaCl_2$,Na_2SO_4, Na_2CO_3, $NaNO_3$ sedimentiert. P. Rohland (*Physik.-chem. C.-B.* **6**, (1908); *C.-B.* **1909** I, 1302). Aus Suspensionen setzt sich Ultramarin in einem Tage in ziemlicher Menge, in drei Tagen vollständig ab. F. Schubert u. L. Radlberger (*Österr.-ung. Z. Zucker-Ind.* **38**, 173; *C.-B.* **1909** II, 1086). Besitzt hydraulische Eigenschaften, die durch verd. Säuren nicht ver-

schwinden; ein geringer Zusatz zu Portlandzement erhöht dessen Festigkeit. P. Rohland (*Z. angew. Chem.* **17**, 609; *C.-B.* **1904** II, 163). — Ultramarinblau wird durch Erhitzen mit HgO völlig entschwefelt. Läßt sich durch langes Erhitzen (100 Stdn.) mit W. auf 200° bis 300° stark entfärben; in Lsg. geht Natriumsulfid; die völlig entfärbten Teile entwickeln mit Mineralsäure keinen H_2S mehr. Chabrié u. Levallois. Rauchende H_2SO_4 verändert bei Zimmertemp. nicht, schützt sogar gegen rauchende HNO_3 und HNO_2, die sonst die S-Gruppe schnell oxydieren; mit zunehmendem Gehalt an W. tritt immer schnellere Entfärbung ein. Ähnlich indifferent verhält sich Eisessig, eventuell mit Gehalt an Essigsäureanhydrid; Verd. mit W. greift stärker an als im Falle der H_2SO_4. Auch HCl-Eisessig in Ggw. von 20% Essigsäureanhydrid verändert nicht, sondern löst nur Verunreinigungen. Tritt W.-Dampf zu oder bleibt Essigsäureanhydrid fort, so erfolgt allmählich Zers., bei der zunächst der S-Teil weniger betroffen wird als der Silikatteil. Fügt man zu der mit HCl oder HBr gesättigten Suspension des Ultramarinblaus W., so tritt bald deutliche Zers. unter allmählichem Verschwinden der blauen Farbe ein. Eine Lsg. von Br in Eisessig und Essigsäureanhydrid und Zusatz von Br zu einer Suspension in NaOH entfärben nicht. Hofmann u. Metzener. Boraxschmelzen zers. grünes und blaues Ultramarin. J. Hoffmann. In W. suspendiertes Ultramarin wird durch CO_2 unter Entw. von H_2S zers.; Neutralsalze wirken dem mehr oder weniger entgegen, sodaß z. B. bestes Ultramarin in 1.4 n. NaCl-Lsg, nach viertelstündigem mäßig starkem Durchleiten von CO_2 keinen H_2S entwickelt. In abs. alkohol. Suspension tritt kein H_2S auf; er erscheint erst bei etwa 10 n. Lsg. B. von Szyszkowski (*Z. physik. Chem.* **63**, 421; *C.-B.* **1908** II, 1758). 0.25% Äpfelsäure zers. nach kurzem Kochen unter Entw. des gesamten H_2S. Schubert u. Radlberger. — Die Möglichkeit des V. von Ultramarin in blauen Hochofenschlacken erörtern A. Harpf, M. Langer u. H. Fleissner (*Österr. Z. Berg-Hüttenw.* **57**, (1909) 709, 727, 746, 762; *C.-B.* **1910** I, 968); H. Fleissner (*Österr. Z. Berg-Hüttenw.* **58**, 75, 91, 104, 122, 140, 158, 169, 186; *C.-B.* **1910** I, 1901). — Unters. eines Ultramarins, das zum Blauen von Zucker verwandt war: A. Herzfeld (*Z. Ver. Zuckerind.* **1911** I, 543).

C. *Natriumaluminiumsilikate mit Halogenen.* a) *Natürliche.* β) $Na_8Al_6Si_6O_{24}Cl_2$. *Sodalith.* — Zu S. 282, Z. 1 des Abschnitts. — Chemische Konstitution der Sodalith-Gruppe: Hillebrand (*Ber. Wien. Akad.* **119**, (1910) 775; *C.-B.* **1911** I, 345).

b) *Künstliche Darstellung.* — Zu S. 283, Z. 4 von Abschnitt b). — Durch Zers. von Muscovit mit NaOH in Ggw. von NaCl bei 500° kubische Kristalle, {100} mit {110}, häufig in Zwillingen nach {211} bzw. {111}. C. u. G. Friedel (*Bull. soc. franç. minér.* **13**, (1890) 182). Durch Lösen von gepulvertem Nephelin in geschm. NaCl mkr. Kristalle. Mugge bei Rosenbusch (*Mk. Physiogr. d. Min., Stuttgart* **1905**, I, 40).

D. *Kaliumnatriumaluminiumsilikate.* — Gleich hier hinter füge auf S. 283 ein. — I. *Natürlich.*

a) *Nephelingruppe.* — Zu S. 283, Z. 1 von Abschnitt a). — Chemische Konstitution: Hillebrand. — Feste Lsgg. in Mineralien mit besonderer Bezugnahme auf Nephelin: Foote u. Bradley (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **31**, 25; *C.-B.* **1911** I, 587).

Zu S. 283, Abschnitt D, a), 2. Absatz. — D. 2.59, Schmp. 1260°. Wallace.

Zu S. 285, Ende des ersten Absatzes. — Nephelin bildet Mischkristalle mit einem Überschuß an SiO_2, an $NaAlO_2$ (bis mindestens 50%, Schmp. etwa 1800°) bzw. Al_2O_3; mit Sillimanit keine lückenlose Reihe von Mischkristallen; es muß für diese eine Kurve monovarianten Gleichgewichts existieren. Wallace.

Auf S. 285 ist hinter den zweiten Absatz einzufügen:

II. *Künstlich.* $KNaO,Al_2O_3,5SiO_2,5H_2O$. — Durch Auslaugen der Schmelze [vgl. künstliche Zeolithe (S. 1314)] $6KNaO,Al_2O_3,10SiO_2$ mit W. Ausbeute 98%. — Kleine perlmutterglänzende Kristalle. Gegen CaO sind 33.6% des KNaO austauschbar. Singer (*Dissert.*, 29).

		Singer	
K_2O	8.25	8.38	8.42
Na_2O	5.44	5.21	5.39
Al_2O_3	17.85	17.99	18.01
SiO_2	52.74	52.72	52.72
H_2O	15.72	15.50	15.52
$KNaO,Al_2O_3,5SiO_2,5H_2O$	100.00	99.80	100.06

Silicium, Aluminium und Baryum bzw. Strontium.

A. *Baryum- und Strontiumaluminiumsilikate.* I. *Natürliche.* γ) $BaAl_2Si_3O_{10}$, $4H_2O$. *Edingtonit.* — Zu S. 285, Abschnitt A, I, γ). — Die Verb. hat 3 Mol. H_2O. — Rhombisch bisphenoidisch. a : b : c = 0.9872 : 1 : 0.6733. Wichtigste Flächen {110}, {001}, {111}, {1$\bar{1}$1}. Deutlich spaltbar nach {110}. Negative Doppelbrechung. O. Nordenskjöld bei Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 285).

Silicium, Aluminium und Calcium.

Auf S. 286 ist vor Abschnitt A. einzufügen:

A⁰. *Calciumaluminiumsilicide.* a) *Rohprodukte.* — Man schm. im elektrischen Ofen bei sehr niedriger Spannung $CaSi_2$ unter $CaFl_2$ oder Kryolith und fügt vorsichtig Al hinzu. Bei hoher Spannung spritzt das Bad bei Einführung des Al zu stark. Für Legierungen mit nicht mehr als 10% Ca genügt es, im Tiegel ein Gemenge von $CaSi_2$ und Al zu schmelzen. — Zuweilen sehr gute Kristalle. HFl und HCl greifen äußerst heftig an (HFl kleine, nicht über 1 g große Mengen der Legierung (2) mit flintenschußartigem Knall) unter Entw. von selbstentzündlichem Siliciumwasserstoff und B. von graphitischem Si im allgemeinen. Silicon entsteht nicht. R. Frilley (a. a. O., 529).

	Frilley					
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Ca	25.4	8.9	19.1	4.9	8.8	8.2
Al	18.0	38.6	25.4	86.2	20.7	35.4
(Fe	4.2	6.5	4.9	1.1	1.4	3.4)
Si	52.4	47.0	50.3	6.7	68.4	52.3
	100.0	101.0	99.7	98.9	99.3	99.3

b) *Einzelne Verbindungen*(?). α) $CaAl_2Si_3$ und β) $CaAl_4Si_3$. — Man behandelt die Legierungen (6) und (1) unter a) mit verd. NaOH. Das Si kann, da der Rückstand nicht mit HFl weiter behandelt werden darf, nicht völlig entfernt werden, sodaß die Ergebnisse nur annähernde sind. — Gef. im Rückstand: (1) unmittelbar, (2) unter Berücksichtigung von Fe als $FeSi_2$:

	(1)		(2)	
	α)	β)	α)	β)
Ca	16.6	19.1	19.1	18.9
Al	37.1	25.6	35.6	43.5
(Fe	7.7	4.9)		
Si	39.2	51.3	45.2	36.8
	100.6	100.9	99.9	99.2

Frilley. [Für 35.6 unter (2, α) steht im Original 25.6, wohl als Druckfehler.]

A. *Calciumaluminiumsilikate.* I. *Natürliche.* — Auf S. 287 ist hinter b, 2. einzuschieben:

b, 3. $CaAl_2Si_4O_{12}$,$4H_2O$. *Laumontit.* — Monokline Prismen. a : b : c = 1.0818 : 1 : 0.5896; β = 99° 18′. Spaltbar nach {010} und {110} vollkommen, nach {100} und {$\bar{2}$01} unvollkommen. D. 2.3 bis 2.4. Negative Doppelbrechung. Miller bei P. Groth (a. a. O., 286).

b, 4. $CaAl_2Si_6O_{16}$,$5H_2O$. *Heulandit.* — Monoklin prismatisch. a : b : c = 0.4035 : 1 : 0.4293; β = 91° 25′. {010}, {201}, {20$\bar{1}$}, {001}, {110}. Sehr vollkommen spaltbar nach {010}. D. 2.15 bis 2.25. Positive Doppelbrechung. Des Cloizeaux bei Groth (a. a. O., 285).

b, 5. $CaAl_2Si_6O_{16}$,$6H_2O$. *Desmin.* — Monoklin prismatisch. a : b : c = 0.7623 : 1 : 1.1940; β = 129° 10′. Scheinbar rhombische Durchkreuzungszwillinge der Kombination {010}, {001}, {110} nach {001}. Spaltbar nach {010} vollkommen, nach {001} unvollkommen. Negative Doppelbrechung. Lasaulx bei Groth (a. a. O., 286).

c) $H_2Ca_2Al_2Si_3O_{12}$. *Prehnit.* — Zu S. 287, Z. 2 von Abschnitt c). — Rhombisch bipyramidal. a : b : c = 0.8420 : 1 : 1.1272. Beutell. {100}, {110}, {031}, {111}, {331} u. a. Die Kristalle sind Zwillinge nach {100}. Ziemlich vollkommen spaltbar nach {001}. Positive

Doppelbrechung. D. 2.8 bis 2.9. GROTH (a. a. O., 282). — Scheint manchmal einen etwas höheren Wassergehalt zu besitzen als der Formel entspricht; dieses wenige in wechselnden Mengen vorhandene W. könnte feine Einschlüsse oder auch eine feste Lsg. bilden. F. ZAMBONINI (*Atti Napoli* **14**; *N. Jahrb. Miner.* **1910** I, 177; *C.-B.* **1910** I, 2030).

d) $H_2Ca_4Al_6Si_6O_{24}$. α) *Zoisit.* — Zu S. 287, Z. 5 von Abschnitt d, α). — Rhombisch bipyramidal. a : b : c = 2.9158 : 1 : 1.7900. WEINSCHENK. {101}, {111}, {210}; Aufbau aus Zwillingslamellen der monoklinen Kristalle nach {100}, wonach vollkommene Spaltbarkeit. Positive Doppelbrechung. D. 3.34 bis 3.37. GROTH (II, 283).

β) *Epidot.* — Zu S. 287, Z. 2 von Abschnitt d, β). — Monoklin prismatisch. a : b : c = 2.8914 : 1 : 1.8057; β = 98°57′. KOKSCHAROFF. {101}, {10$\bar{1}$}, {111}, {11$\bar{1}$}, {210}; häufig Zwillinge nach {100}. Spaltbarkeit nach {10$\bar{1}$} vollkommen, nach {100} ziemlich vollkommen. GROTH. — Das H_2O ist Konstitutionswasser. ZAMBONINI.

Zu S. 287, Z. 4 v. u. — Über eisenarme Epidote von S. Barthélemy im Val d'Aosta vgl. MILLOSEVICH (*Atti Soc. Ligustica* **19**; *N. Jahrb. Miner.* **1910** I, 176; *C.-B.* **1910** I, 2030).

e) $Ca_2Al_4Si_4O_{16}$. *Anorthit.* — Zu S. 288, Z. 25 v. o. — Als annähernde obere Ausscheidungstemp. ergab sich für künstlichen Anorthit 1310° (?), für natürlichen (von Pizmeda) 1200° [Erhitzungs- und Abkühlungskurven (für künstlichen Anorthit) und Einzelheiten im Original]. E. DITTLER (*Z. anorg. Chem.* **69**, (1911) 304).

Zu S. 288, Z. 22 v. u. — Triklin pinakoidal. a : b : c = 0.6353 : 1 : 0.5504. α = 93°8′, β = 115°53′, γ = 91°15′. BECKENKAMP. In ähnlichen Kombinationen und Zwillingen wie Albit. Spaltbar nach {001} vollkommen, nach {010} ziemlich vollkommen. Negative Doppelbrechung. Brechungsindices für Na nach KLEIN α = 1.5756, β = 1.5835, γ = 1.5885. D. 2.74 bis 2.76. GROTH (II, 281).

Zu S. 288, letztem Absatz. — Durch Zusammenschmelzen der Bestandteile und längeres Erhitzen ein Aggregat von Kriställchen, die teils nach den Kanten {001} : {010} verlängert, teils nach {010} tafelförmig sind, und Zwillinge nach {010} oder {021} bilden. F. FOUQUÉ u. MICHEL-LÉVY (*Compt. rend.* **87**, (1878) 700, 779). D. 2.77. C. u. G. FRIEDEL.

h) $Ca_4Al_6Si_6O_{25}$. *Mejonit.* — Zu S. 289, Abschnitt h). — Tetragonal bipyramidal. a : c = 1 : 0.4393. KOKSCHAROFF. {100} mit {110}, {210}, {111}, {101}, {311} u. a. Ziemlich vollkommen spaltbar nach {100}, unvollkommen nach {110}. D. 2.76. Brechungsindices für Na nach KOHLRAUSCH ω = 1.565, ε = 1.546. GROTH (a. a. O., 282).

Auf S. 289, Z. 3 v. u. füge ein:

k) *Andere Mineralien.* — [Vgl. γ) auf S. 294 und λ) auf S. 299.]

II. *Künstliche.* a) *Durch Schmelzen.* — Zu S. 290, Z. 5 v. o. — α°) *Allgemeines.* — Die mikrographische und chemische Unterss. der Schmelzen von CaO, Al_2O_3 und SiO_2 ergibt die Existenz der Verb. $2CaO,Al_2O_3,SiO_2$. O. BOUDOUARD (*Compt. rend.* **144**, 1047; *C.-B.* **1907** II, 206). — Das ternäre System CaO-Al_2O_3-SiO_2, eine Studie über die Konstitution des Portlandzementklinkers; mit optischer Unters. von F. E. WRIGHT. SHEPHERD u. RANKIN (*J. Ind. Eng. Chem.* **3**, 211; *C.-B.* **1911** I, 1794). Fl. Kohlenstoffeisen reduziert Si aus CaO,Al_2O_3,SiO_2. HANEMANN.

Auf S. 291 ist hinter den ersten Absatz einzufügen:

ϰ) $Ca_{18}Al_2Si_7O_{35}$. — In einem Rohsodaschmelzofen im Gemenge mit CaS. — Ditetragonal bipyramidal. a : c = 1 : 0.5832. m{110} vorherrschend, o{111}, a{100}, zuweilen n{520} und eine Bipyramide zwischen o und a. (111) : (110) = *50°30′, (111) : (100) = *63°25′, (520) : (100) = 22°30′. D. 3.05. RAMMELSBERG (*J. prakt. Chem.* [2] **35**, (1887) 97); P. GROTH (II, 284).

b) *Auf nassem Wege.* — Zu S. 291, Abschnitt b), Z. 6. — Erhitzt man 6 g zerkleinerten Glimmer mit 4 bis 5 g $CaCl_2,2H_2O$ und 0.6 bis 1.5 g CaO in Ggw. von W. in einem mit Pt ausgekleideten Stahlrohr 2 bis 3 Tage lang auf 500° und trennt die Kristalle vom unangegriffenen Glimmer durch Sieben und durch Schlämmen mit Methylenjodid, so erhält man künstlichen *Anorthit*, $CaO,Al_2O_3,2SiO_2$. D. 2.77. — Gef. 21.47% CaO, 36.44 Al_2O_3, 42.67 SiO_2, Summe 100.58 (ber. 20.14, 36.69, 43.16). CH. u. G. FRIEDEL (*Bull. soc. franç. minér.* **13**, (1890) 234).

C. *Calciumaluminiumsilikate mit Alkalialuminiumsilikaten.* II. *Natriumcalciumaluminiumsilikate.* 1. *Natürliche.* b) *Plagioklase. Labrador.* — Zum vorletzten Absatz auf S. 292. — Als annähernd obere Ausscheidungstemp. ergab sich für künstlichen Labrador 1230° (?), für natürlichen (von Kiew) 1200° bis 1160°. [Erhitzungs-, Abkühlungskurven und Einzelheiten im Original.] E. DITTLER (*Z. anorg. Chem.* **69**, (1911) 304).

d) *Zeolithe.* — Zu S. 293, Z. 4 des vierten Absatzes. — Tschermak (*Lehrb. Miner., 5. Aufl., Wien* **1897**); Doelter (*N. Jahrb. Miner.* **1890** I, 118); F. W. Clarke, C. McNeil u. Steiger (*Z. anorg. Chem.* **46**, (1905) 197); Zulkowski (*Chem. Ind.* **1899**, 280); Gans (*Jahrb. geol. Landesanst.* **27**, (1906) 63); F. Zambonini (*Atti dei Linc., Mem.* [5] **5**, (1905) 334; *N. Jahrb. Miner.* **1906** II, 337; *C.-B.* **1907** I, 657); E. Baschieri (*Proc. Verb. Soc. Tosc.* **1907**; *Atti Soc. Tosc., Mem.* **24**; **1909** II, 193; *C.-B.* **1910** I, 298; *N. Jahrb. Miner.* **1908** II, 314; *C.-B.* **1909** I, 1260); F. Singer (*Üb. künstliche Zeolithe u. ihren konstitutionellen Zusammenhang mit andern Silikaten, Dissert., Berlin* [Techn. Hochschule] **1910**, 10).

Zu S. 293, Z. 12 des vierten Absatzes. — W.-Gehalt: F. Cornu (*Oest. Z. Berg-Hüttenw.* **56**, (1908) 89). K. D. Glinka (*Trav. Soc. Naturalistes d. St. Pétersb.* **24**, Lfg. 5, 1; *Z. Kryst.* **46**, 283; *C.-B.* **1909** I, 1726). St. J. Thugutt (*C.-B. Miner.* **1909**, 677; *C.-B.* **1910** I, 200). J. Morozewicz (*Anz. Akad. Krakau* **1909**, 344; *C.-B.* **1910** I, 54). Dampfspannung. E. Löwenstein (*Z. anorg. Chem.* **63**, 69; *C.-B.* **1909** II, 952). — Optisches. G. Cesaro (*Bull. Acad. Belg.* **1909**, 435; *C.-B.* **1909** II, 474).

Zu S. 293, Z. 20 v. u. — Verhalten natürlicher und künstlicher zeolithartiger Körper gegen Mangansulfat. Lühric u. Becker (*Chem. Ztg.* **32**, 514, 531; *C.-B.* **1908** II, 146). — Ein wahrscheinlich neuer Zeolith von Elba: G. d'Achiardi (*Proc. Verb. Soc. Tosc.* **1905**: *N. Jahrb. Miner.* **1906** I. 344; *C.-B.* **1906** II, 453). Neues Mineral der Zeolithgruppe von Hainburg (Niederösterreich): A. Pauly (*Z. Kryst.* **42**, 370; *C.-B.* **1906** II, 1353). Zeolithe aus Basaltgesteinen in Erythraea: Manasse (*Proc. Verb. Soc. Tosc.* **1906**; *N. Jahrb. Miner.* **1908** II, 36; *C.-B.* **1908** II, 1208). Aus San Piero in Campo (Elba): G. d'Achiardi (*Atti Soc. Tosc.* **22**, 150; *Z. Kryst.* **44**, 664; *C.-B.* **1908** I, 2109). Von Montresta (Sardinien): F. Millosevich (*Atti dei Linc.* [5] **17** I, 266; *C.-B.* **1908** II, 1644); L. Pelacani (*Atti dei Linc.* [5] **17**, II, 66; *C.-B.* **1908** II, 1064); J. Deprat (*Bull. soc. franç. minér.* **31**, 171; *C.-B.* **1908** II, 1535). Japanische: K. Jimbo (*Beitr. Miner. Japan* **1907**, Nr. 3, 115; *N. Jahrb. Miner.* **1909** I, 192; *C.-B.* **1909** II, 379).

Zu S. 293, Ende des vierten Absatzes. — Absorption schwerer Gase und Dämpfe: F. Grandjean (*Compt. rend.* **149**, (1909) 866; *Bull. soc. franç. minér.* **33**, (1910) 5; *C.-B.* **1910** I, 759, 1288).

α) *Thomsonit, Comptonit.* — Auf S. 293 ist im Abschnitt d, α) hinter dem Namen einzufügen. — $(Na_2,Ca)Al_2Si_2O_8,2^1/_2H_2O$.

Zu S. 293, Z. 4 v. u. — Tafeln. D. 2.388. Verliert bei 150° kein H_2O, bei 190° 1.85%, bei 200° 2.08%, bei 280° 5.26% (etwa 1 Mol.), den Rest bei Rotglut. Bodan Erben (*Ber. Böhm. Ges.* **1885**, 13. Febr.; *Z. Kryst.* **12**, (1887) 666).

Zu S. 294, Ende dieses Abschnitts. — Gef. im Comptonit von Katzenburg bei Leitmeritz: 4.01% Na_2O, (0.72 K_2O), 13.66 CaO, 31.83 Al_2O_3, 36.90 SiO_2, 13.36 H_2O, Summe 100.48. Bodan Erben.

γ) $CaAl_2Si_3O_{10},3H_2O$. *Skolezit.* — Zu S. 294, Z. 2 von Abschnitt γ). — Monoklin domatisch. $a:b:c = 0.9764:1:0.3434$; $\beta = 90°42'$. Flink. Prismatische Kombinationen von {110}, {$\bar{1}$10}, {010}, {111}, {$\bar{1}$11} u. a., meist Zwillinge nach {100}. Ziemlich vollkommen spaltbar nach {110}. D. 2.256. Negative Doppelbrechung. Stark pyroelektrisch, {110} antiloger Pol, {$\bar{1}$10} analoger. P. Groth (II, 285). — Künstliche Nadeln vom Aussehen der natürlichen durch Erhitzen von Skolezitpulver mit W. auf 150°. Doelter (*N. Jahrb. Miner.* **1890** I, 124).

ζ) *Heulandit.* $H_4(Na_2,Ca)Al_2Si_6O_{18},3H_2O$. Auch $Ca_2Al_2Si_6O_{16},2H_2O$. — Zu S. 296, vor dem letzten Absatz. — 1. Durch Umkristallisieren von Heulanditpulver aus CO_2-haltigem W. beim 11tägigen Erhitzen im Flintenlauf mit freiem Auge sichtbare Kristalle, u. Mk. große perlmutterglänzende Tafeln. [Kristallographisches im Original.] — 2. Wird auch teilweise gebildet bei 14tägigem Erhitzen von fein gepulvertem Anorthit mit etwas frisch gefällter Kieselsäure in CO_2-haltigem W. in einer verschlossenen Röhre auf 200°. [Über Konstitution und Löslichkeit in 15%ig. Na_2CO_3-Lsg. vgl. das Original]. — Ist wasserfrei nicht kristallisationsfähig, was sich bei Verss. zu einer Darst. aus Schmelzen ergab. Die erhaltene Schmelze zers. sich und bildet ein Gemenge von Anorthit und SiO_2. — D. der Schmelze 2.47. — Gef. nach (1): 58.90% SiO_2, 14.02 Al_2O_3, 8.53 CaO, 15.19 H_2O, 3.36 Na_2O, Spuren Fe_2O_3 (das abgezogen wurde). C. Doelter (*N. Jahrb. Miner.* **1890** I, 128).

Auf S. 298 ist vor κ) einzufügen:

ι[1]) *Wellsit* $(K_{3/7},Ba_{1/7},Ca_{3/7})Al_2Si_3O_{10},3H_2O$. — Gehört zur Phillipsitgruppe der Zeolithe. — V. in der Buck Creek (Cullakanee)-Corund-Grube in Clay Co., Nord-Carolina. Farblose und durchsichtige, doch auch weiße Kriställchen. [Kristallographische Angaben mit Figuren im Original.] Glasglänzend. Spröde. Härte 4 bis 4.5. D. 2.278 bis 2.366. [Verhalten vor dem Lötrohr im Original]. Gibt etwa $^1/_3$ seines Gehalts an H_2O zwischen 100° und 200°, ein zweites Drittel zwischen 200° und 300°, den Rest erst bei starker Hitze ab. — Gef. 5.98%

K_2O, 6.65 BaO, 6.59 CaO, 24.54 Al_2O_3, 43.12 SiO_2, 13.12 H_2O (ber. 6.10, 6.62, 7.27, 24.27, 42.87, 12.87). J. H. Pratt u. H. W. Foote (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **3**, (1897) 443).

λ) *Laumontit* (*Leonhardit*). $H_4CaAl_2Si_4O_{14},2H_2O$. — Zum vorletzten Absatz vor Abschnitt 2. auf S. 300. — Laumontit vom Tale des Bambak-Aschay (Kaukasus) entspricht sehr genau der Formel $CaAl_2(SiO_3)_4,3H_2O$. Gef. 12.22% CaO, 23.04 Al_2O_3, 52.31 SiO_2, 12.43 H_2O. P. Zemjatschensky (*Trav. Soc. Natur. St. Pétersb., Compt. rend. d. séanc.* **1899**, No. 1 bis 2, 15; *Z. Kryst.* **34**, (1901) 702).

Auf S. 300 ist vor dem dritten Absatz von unten einzufügen:

μ) *Stellerit*. $CaAl_2Si_7O_{18},7H_2O$. — Fundort der hohe Bergrücken des NW.-Cape der Kupferinsel (Komandorsinsel) im Diabastuff. Morozewicz (*Anz. Akad. Krakau* **1909**, 344; *C.-B.* **1910** I, 54).

ν) *Mineralien von unsicherer Stellung*. — Hierzu gehört der dritte Absatz v. u. auf S. 300.

1. *Ptilolith*. — Zu S. 300, Z. 2 des dritten Absatzes v. u. — U. Mk. farblose Prismen. Verlust von H_2O beginnt bei 100°, bei 300° bis 350° wasserfrei. Sd. HCl greift nicht an; starke H_2SO_4 zers. allmählich. Aus den von Eakins gef. Zahlen: 2.83% K_2O, 0.77 Na_2O, 3.87 CaO, 11.90 Al_2O_3, 70.35 SiO_2, 10.18 H_2O, Summe 99.90, folgt $(K_2Na_2Ca)O,Al_2O_3,10SiO_2,5H_2O$. Whitman Cross u. L. G. Eakins (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **32**, (1886) 117; *Z. Kryst.* **12**, (1887) 501).

2. *Künstliche*. — Zu S. 300, Ende des vorletzten Absatzes. — Darst. *künstlicher Zeolithe* (*Permutite*). — Vgl. a. A. de Schulten (*Compt. rend.* **90**, (1880) 1493); Fouqué et Lévy (*Synthèse des minéraux et des roches*, 153); S. J. Thugutt (*Mineralchem. Studien, Dorpat* **1901**, 100); B. Wysoczánski (*Kosmos* **35**, (1910) 367). — Kaolin vereinigt sich leicht mit Alkalisilikat zu zeolithartigen Prodd. Durch anhaltendes Erhitzen von Kaolin mit viel überschüssiger höchst konz. NaOH auf 100° werden Kaolin und andere Thone in zeolithartige Prodd. verwandelt. Lemberg (*Z. d. Geol. Ges.* **35**, (1883) 560; vgl. a. **28**, (1876) 72, 519, 577). Versetzt man Wasserglas- mit Kaliumaluminat-Lsgg., so hält der große Überschuß an nicht mit ausfallendem Alkali einen großen Teil des Silikats gelöst und verringert dadurch die Ausbeute sehr. Die häufig schleimigen Ndd. lassen sich schwer reinigen. Überführung durch $CaCl_2$-Lsg. in die körnigeren und daher leichter zu reinigenden Calciumzeolithe ist nicht angängig, da das entstehende freie CaO die Zeolithe unter B. von Calciumsilikat zerstören würde. F. Singer (*Dissert.*, 12). — Man erhitzt die Lsgg. der Bestandteile in verschlossenen Röhren auf 130° bis 190°. R. Brauns (*Chem. Miner., Leipzig* **1898**, 273). — Man fällt Alkalisilikat-Lsgg. durch Ca- oder Al-Salze ($AlCl_3$, $Al(C_2H_3O_2)_3$). A. Rümpler (*Deutsche Zuckerind.* **1901**, 628). So werden die wenig austauschfähigen und daher technisch unbrauchbaren „Thonerdedoppelsilikate" erhalten. Singer. — Man läßt Alkalialuminat-Lsg. (z. B. 12 bis 15 T. $Al(ONa)_3$) auf Siliciumdioxydhydrat (20 bis 30 T.) wirken, erwärmt 1 bis 2 Stunden, bis der geringe Überschuß von NaOH an das überschüssige SiO_2 gebunden ist, läßt abkühlen, setzt Erdalkalichlorid-Lsg. zu, filtriert und wäscht mit $CaCl_2$-Lsg. und W. Oder man läßt unl. Erdalkalialuminate auf vollständige oder unvollständige Lsgg. von Siliciumdioxydhydrat in Alkalihydroxyd wirken. Die Endprodd. entsprechen den Formeln $CaO,Al_2O_3,4SiO_2,8H_2O$ und $CaO,Al_2O_3,6SiO_2,6H_2O$. R. Gans (*D. R.-P.* 174097 (1905); *C.-B.* **1906** II, 928; *Jahrb. geol. Landesanst.* **27**, (1906) 63). [Vgl. a. R. Gans (*Chem. Ztg.* **31**, 355; *C.-B.* **1907** I, 1645).] So erhält man körnige Prodd. von den Zuss. $Na_2O,Al_2O_3,3SiO_2,3H_2O$ und $3CaO,Al_2O_3,5SiO_2,8H_2O$, die sich gut filtrieren lassen, aber geringe Austauschfähigkeit der Basen besitzen. Verwendet man an Stelle von $Si(OH)_4$ Natriummetasilikat und setzt ihm in starker Verd. die ber. Menge von verd. HCl zu, so ergeben sich, selbst bei Innehaltung aller Einzelheiten, neben gelartigen Prodd. körnige in solcher Abweichung, daß chemische Individuen wohl nicht vorliegen. Singer (*Dissert.*, 18). — Darst.: α) In kristallartiger Form. Man schm. Aluminiumsilikate (Mineralien) oder Aluminate mit Alkalisilikat (oder mit Alkalihydroxyd oder Karbonat unter Zusatz von Quarz oder quarzreichen Gesteinen) in solchen Mengen, daß in dem Schmelzprod. freies Alkalioxyd oder -karbonat nicht enthalten ist, und zieht mit W. aus. β) In harter grober opalartiger Form ebenso unter Verwendung von weniger Alkali. Nach α) körnig oder blättrig und deshalb leicht durchlässig. Bilden keine kolloiden Lsgg. Tauschen ihre Basen leicht aus und können durch Waschen mit Salz-Lsgg. in beliebige andere Zeolithe verwandelt werden. I. D. Riedel A.-G. (*D. R.-P.* 186630 (1906); 237231 (1910); *C.-B.* **1907** II, 756; **1911** II, 497). [Vgl a. R. Gans (*Jahrb. geol. Landesanst.* **27**, (1906) 63).] Man erhält die besten Prodd., wenn man auf 1 Mol. des darzustellenden Zeoliths 4 bis 6 Mol. Natriumsilikat als Schmelzmittel verwendet. Größere Mengen geben schleimige Prodd., kleinere solche mit größerem Gehalt

an SiO_2 bei geringerer Ausbeute. Die Zers. der Schmelzen durch W. wird um so langsamer, je geringer die Menge des Flußmittels ist, und hört zuletzt (bei 1 Mol. Na_2SiO_3 auf $2Na_2O, Al_2O_3, 6SiO_2$) völlig auf. Der Gehalt der Zeolithe an H_2O nimmt mit steigendem Gehalt an SiO_2 ab. Rohmaterialien waren frisch kalziniertes Na_2CO_3, Al_2O_3 oder $Al(OH)_3$ und fein gemahlener Hohenbockaer Sand (99.97% SiO_2). Die im Platintiegel über einem starken Gebläse oder in der Gasmuffel (Segerkegel 03a) erhaltenen Schmelzen wurden in W. gegossen, ausgelaugt, mit W. (manchmal wochenlang), A. und Ae. gewaschen, bei 100° getrocknet und durch ein 2500 Maschensieb gesichtet. Die Prodd. sind körnig, kristallinisch oder krist. (perlmutterglänzende außerordentlich dünne Blättchen). Manche werden durch längere Einw. von w. W. zers., andere auf gleiche Weise dargestellte und analog zusammengesetzte nicht. Singer (*Dissert.*, 19, 33). Bei der Darst. wird Alkalikarbonat vorteilhaft durch ein Gemisch aus Na_2SO_4 und C ersetzt. I. D. Riedel A.-G. (*D. R.-P.* 200931 (1907); *C.-B.* **1908** II, 737).

Tauscht man Na durch Behandlung mit 10%ig. $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. aus, so wird der N des NH_3 sehr fest gehalten. D. J. Hissink (*Verslagen van Landbouwkundige Onderzoek. der Rijkslandbouwproefstat.* **1909**; *C.-B.* **1909** II, 648). Umsetzung mit $(NH_4)_2CO_3$-Lsg.: I. D. Riedel A.-G. (*D. R.-P.* 225098 (1909); *C.-B.* **1910** II. 698). Die durchschnittliche Austauschfähigkeit von Na_2O gegen CaO (24stündiges Behandeln mit 5% Überschuß an n/10.$CaCl_2$-Lsg. unter häufigem Umrühren; Austauschfähigkeit ausgedrückt in % der im Zeolith enthaltenen Menge Na_2O; Ausbeute auf Sesquioxyd-Gehalt, bei den TiO_2-Zeolithen auf Dioxyd-Gehalt ber.) nimmt mit wachsendem Gehalte der Zeolithe an SiO_2 zu, bis 31.2% bei den Prodd. mit 5 Mol. SiO_2 ($Na_2O, Al_2O_3, 5SiO_2, 5H_2O$ und $KNaO, Al_2O_3, 5SiO_2, 5H_2O$; Ausbeute 86% bis 98%) und fällt dann schnell, sodaß die Prodd. mit 10 und mehr Mol. SiO_2 überhaupt nicht mehr austauschen. Singer (*Dissert.*, 33). $CaCl_2$ in rein wss. Lsg. reagiert bedeutend schneller als bei Ggw. von A. (65%). Die Umsatzgeschwindigkeit wird (auch für andere Salz-Lsgg.) durch Erhöhung der Temp. sehr gesteigert, ohne daß die Kurven ihren typischen Verlauf einbüßen. Sie nimmt (für die Chloride des Mg, Ca, Sr, Ba) mit wachsendem Mol.-Gew. des Metall-Ions regelmäßig zu. A. Doroszewski u. A. Bardt (*J. russ. phys. Ges.* **42**, 435; *C.-B.* **1910** II, 68). Läßt man $Na_2O, Al_2O_3, 2.8SiO_2, 2H_2O$ unter häufigem Umschütteln 12 Stunden mit n. Lsg. von NH_4Cl stehen, filtriert, wäscht aus und wiederholt die Operation, so entsteht $(NH_4)_2O, Al_2O_3, 2.8SiO_2, 2H_2O$ (gef. 14.25% $(NH_4)_2O$, 28.60 Al_2O_3, 46.74 SiO_2, 10.26 H_2O, Summe 99.85; ber. 14.49, 28.44, 47.05, 10.02). Austauschfähigkeit 51.3%. Man darf den feuchten Ammoniumzeolith nicht auf 100° erhitzen, sonst verflüchtigt sich ein Teil des NH_3, sondern muß erst das W. durch A. und Ae. verdrängen. Auf dieselbe Weise gelangt man durch Umsetzung mit $BaCl_2$ zu einer weißen, mit $MnSO_4$ (Austauschfähigkeit 39.9%) zu einer hellbräunlichen, mit $NiSO_4$ (38.1%) zu einer hell apfelgrünen, durch $CoSO_4$ (38%) zu einer feucht rosafarbenen, trocken hellvioletten, und durch $CuSO_4$ (28.4%) zu einer hellgrünen Verb. Der Verb. $CuO, Al_2O_3, 2.8SiO_2, 2H_2O$ entzieht NH_3 einen Teil des CuO unter Zurücklassung eines Prod., das durch HCl bedeutend langsamer als das erste zers. wird. Demnach ist wohl auch Na_2O im Zeolith in zwei verschiedenen Bindungen vorhanden. $AgNO_3$ liefert (Austauschfähigkeit 20.7%) eine weiße, durch das Licht grauviolett werdende Verb. Ähnlich entstehen durch $CuSO_4$ aus den entsprechenden Na-Verbb. dunkelbraunes $CuO, Fe_2O_3, 1.4SiO_2, 3.2H_2O$ (Austauschfähigkeit 17.2%) und hellgrünes $CuO, Al_2O_3, 5SiO_2, 5H_2O$. Singer (*Dissert.*, 58). Der Austausch gegen Mn erfolgt bei Behandlung mit $MnSO_4$-Lsgg. in wechselnder, meist mit der Konz. der Lsg. steigender Menge, aber nicht völlig, auch bei wiederholter Behandlung mit starken Lsgg. Die Zeit der Einw. scheint keine wesentliche Rolle zu spielen. Die Aufnahmefähigkeit des Permutits für $MnSO_4$ ist am besten, wenn es in verd. Lsg. langsam durchfiltriert, und wird durch Ggw. größerer Mengen anderer Basen in der Lsg. meist vermindert. Sie ist bis zehnmal so groß wie die von natürlichem verwittertem Porphyrtuff. H. Lührig u. W. Becker (*Chem. Ztg.* **32**, 514, 531; *C.-B.* **1908** II, 146). Behandelt man Calciumzeolithe mit $MnCl_2$-Lsg., so entstehen Manganzeolithe. Läßt man auf diese Lsgg. von Permanganaten wirken, so wird Calciumzeolith zurückgebildet und entstehen höhere Oxyde des Mn, die fest im und am Zeolithkern haften, die Filtrationsgeschwindigkeit von W. nicht beeinträchtigen und das Mn aus dem W. fällen. R. Gans (*Chem. Ind.* **33**, 48, 66; *C.-B.* **1910** I, 966).

Ersetzt man Al_2O_3 durch andere Sesquioxyde, so erhält man Bor-, Vanadin-, Mangan-, Eisen- und Kobaltzeolithe, die mit den Aluminiumzeolithen isomorph sind. Chromzeolithe sind nicht darstellbar. Die Ausbeuten sind bei den Bor- und Bormischzeolithen auffallend gering. Die Prodd. lassen sich schwieriger als die Al-Zeolithe auswaschen und besitzen eine geringere Austauschfähigkeit (gegen Ca), die bei den Borzeolithen besonders klein ist. [Näheres im Original und an andern Stellen ds. Handb.] In $Na_2O, B_2O_3, 5SiO_2, 5H_2O$ und $Na_2O, 0.5B_2O_3, 0.5Al_2O_3, 5SiO_2, 5H_2O$ läßt sich Na_2O wie oben durch CuO ersetzen. Singer (*Dissert.*, 33, 61).

SiO_2 kann durch B_2O_3, P_2O_5, N_2O_5, SO_3 und andere organische Säuren oder deren Salze ersetzt werden. I. D. Riedel A.-G. (*D. R.-P.* 192156 (1906); *C.-B.* **1908** I, 315). Verwendet man bei der Darst. künstlicher Zeolithe an Stelle von Na_2SiO_3 Borax, am besten $5Na_2O$, $2B_2O_3$, als Schmelzmittel, so erhält man farblose körnige oder kristallinische Prodd., die sich leicht filtrieren lassen. Die Aufspaltung der Schmelzen durch W. erfolgt bedeutend schneller als die der Na_2SiO_3-Schmelzen. Man erhält leicht Verbb. mit 2 und mehr Mol. SiO_2 auf je 1 Mol. Na_2O und Al_2O_3. Sie tauschen ihr Alkali mit steigendem Gehalt an SiO_2 schwerer aus, im Gegensatz zu den Prodd. aus der Na_2SiO_3-Schmelze, deren Austauschfähigkeit außerdem geringer ist. Ausbeute etwa 80% der ber. Ersetzt man Al_2O_3 durch Fe_2O_3, so geht bei analoger Ausbeute die Austauschfähigkeit etwas zurück. — Ersatz (teilweise oder vollständig) des SiO_2 in den Schmelzen durch TiO_2 liefert unter starker Abnahme der Ausbeute körnige, kristallinische oder krist. Verbb. mit bedeutend erhöhter Austauschfähigkeit des Na_2O. Bessere Ausbeute bei geringer Austauschfähigkeit ergeben die Fe-Verbb. — SiO_2 läßt sich auch durch SnO_2, nicht durch ZrO_2 und PbO_2 ersetzen. — Die aus Boraxschmelze erhaltenen Verbb. haben Na_2O im wesentlichen wohl an Al_2O_3 oder Fe_2O_3 gebunden, die aus Na_2SiO_3-Schmelze dagegen an SiO_2. Singer (*Dissert.*, 56). Erstere und die künstlichen Zeolithe von I. R. Riedel sind am reaktionsfähigsten. Sie geben beim Kochen oder Glühen mit Sulfiden, Polysulfiden, Sulfhydraten usw. intensiv gefärbte Ultramarine [s. S. 1307], letztere nicht. Singer (*Dissert.*, 64).

Verwendung der künstlichen Zeolithe. — Zur Wasserreinigung. R. Gans (*Mitt. Prüfungs-Amt f. Wasserversorg. u. Abwasserbeseit.* **8**, 103; *C.-B.* **1907** I, 1644; *Chem. Ztg.* **31**, 355; *C.-B.* **1907** I, 1645; *Chem. Ind.* **32**, 197; **33**, 48, 66; *C.-B.* **1909** I, 2031; **1910** I, 966); F. Beyschlag u. R. Michael (*Z. prakt. Geol.* **15**, 153; *C.-B.* **1907** II, 363); H. Noll (*Gesundheitsing.* **31**, 533; *C.-B.* **1908** II, 988); Lührig u. Becker; I. D. Riedel A.-G. (*Geschäftsber.* **1909**, 10; *D. R.-P.* 220609 (1908); *C.-B.* **1910** I, 1475; *D. R.-P.* 224934 (1909); 227087 (1908); *C.-B.* **1910** II, 772, 1352; *Chem. Ztschr.* **2**, 133; *C.-B.* **1910** II, 692); P. Siedler (*Z. angew. Chem.* **22**, (1909) 1019); Bracht u. Hausdorff (*Die Rein. des Kesselwassers, Berlin* **1909**, 34). — Zum Filtrieren von Melassen und Zuckersäften. R. Gans (*D. R.-P.* 174097 (1905); *Jahrb. geol. Landesanst.* **27**, (1906) 63; *Chem. Ind.* **32**, (1909) 197); H. Claassen (*Z. Ver. Zuckerind.* **1907**, 931; *C.-B.* **1907** II, 1664); H. Rümpler (*Deutsche Zuckerind.* **1901**, 628; *Ber. Intern. Kongr. angew. Chem.* **1903**, III, 59). — Für Zahnzemente. O. Hoffmann (*D. R.-P.* 199664 (1907); *C.-B.* **1909** II, 467). — Wirkt in Hackfleisch nicht entwicklungshemmend auf Bakterien. Juckenack bei Praefcke (*Hyg. Rundsch.* **18**, 890; *C.-B.* **1908** II, 1375).

D. *Alkalicalciumaluminiumsilikate mit anderen Verbindungen.* α) *Mit Karbonaten.* — So lies auf Z. 2 des letzten Absatzes von S. 300 statt: *Mit Kohlendioxyd.*

Cancrinit. — Zu S. 300, Z. 7 v. u. — Führt W. nur gelöst und ist als feste Lsg. dreier Silikate aufzufassen: m $Na_2Al_2Si_2O_8$, n $Na_4(Al.NaCO_3)_2.Si_2O_8$, p $Na_2Al_2Si_3O_{10}$, aq., worin m von 4.5 bis 11, n von 2.75 bis 5, p von 0 bis 4 schwankt. F. Zambonini (*Atti Napoli* **14**; *N. Jahrb. Miner.* **1910** I, 177; *C.-B.* **1910** I, 2030).

Silicium, Aluminium und Magnesium.

Auf S. 302 ist vor Abschnitt A. einzufügen:

A⁰. *Magnesiumaluminiumsilicide.* — Eine Legierung mit 9% Mg und 2% Si hat D. 2.4 und gibt bei Zugbelastung in Blech-(Draht-)Form: geschmiedet 47 (52) kg/mm Widerstand, 2 (2)% Ausdehnung, angelassen 30 (28) bzw. 10 (12), wenn man von direkt elektrolytisch erhaltenem siliciumhaltigen Al ausgeht. Schm. man erst Al und Si zusammen, oder geht von Al, Mg und Magnesiumsilicid aus, so wird die Legierung spröde und kann weder k. noch h. geschmiedet oder gewalzt werden. Frilley (a. a. O., 525).

A. *Magnesiumaluminiumsilikate.* I. *Natürliche.* — Auf S. 304 ist vor η) einzufügen:

ζ¹) β-*Palygorskit.* $Mg_2Al_2H_{20}Si_7O_{29}$ (aus (1) Stanswik, Finnland, (2) Chabarskaja, Nishni Nowgorod).

	MgO	Al_2O_3	SiO_2	H_2O
1)	1.91	1.0	7.39	10.40
2)	1.89	1.0	7.02	9.56

A. Kasakoff (*Bull. Acad. Pétersb.* **1911**, 679; *C.-B.* **1911** II, 387).

ϑ) *Von unsicherer Stellung.* 3. *Lassallit.* — Zu S. 304, Absatz ϑ, 3). — Die Formel der bei 100° getrockneten Substanz ist: $3MgO,2Al_2O_3,12SiO_2,8H_2O$. Ber. für die wasserfreie

Substanz: 11.5% MgO, 19.5 Al_2O_3, 68.9 SiO_2; für 14 Mol. H_2O 13.8%. G. Friedel. — In der Literaturangabe auf S. 304 muß es heißen: **24**, (1901) 12.

B. *Alkalimagnesiumaluminiumsilikate.* — Zu S. 305, Z. 5 v. u. im Abschnitt B. — *Lucasit,* eine Varietät des Vermiculits, gelbbraun, Halbmetall- bis Fettglanz, D. 2.613. Gef. (Mittel aus 2 Bestt.) 5.76% K_2O, 24.83 MgO, 12.99 Al_2O_3, 39.81 SiO_2, 10.76 H_2O (wovon 3.78 bei 110° fortgehen). Th. M. Chatard (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **32**, (1886) 375; *Z. Kryst.* **12**, (1887) 629).

D. *Calciummagnesiumaluminiumsilikate.* — Zu S. 306, Z. 6 von Abschnitt D. — *Xantophyllit* hat die Formel $5[CaMg_4H_2Si_3O_{12}] + 8[CaMgAl_6H_2O_{12}]$. — Büßt erst langsam 2 bis 2.5% H_2O ein (zum Teil in Lsg., zum Teil mkr. Einschlüsse); der Rest als Konstitutionswasser entweicht auf einmal bei sehr hoher Temp. Aus der Konstitutionsformel $3R^{II}Al_2O_4$, $R_2^{II}H_2Si_2O_7$ ergeben sich Beziehungen zum Brandisit und Seybertit. Zambonini.

Silicium, Aluminium und Beryllium.

A. *Berylliumaluminiumsilikate.* α) *Euklas.* $Be_2Al_2H_2Si_2O_{10}$. — Zu S. 308, Z. 5 v. u. — Monoklin prismatisch. a : b : c = 0.3237 : 1 : 0.3332; β = 100°16′. Schabus. Vorherrschende Flächen {110}, {120}, {111}, {1̄31}. Sehr vollkommen spaltbar nach {010}. D. 3.09 bis 3.11. Positive Doppelbrechung. [Weiteres a. a. O.] P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 283).

β) *Beryll* (*Smaragd*). — Zu S. 309, Z. 1 v. o. — Dihexagonal bipyramidal. a : c = 0.4989. Koksharoff; {10$\bar{1}$0}, {0001}, {10$\bar{1}$1}, {11$\bar{2}$1}, {11$\bar{2}$0}. Unvollkommen spaltbar nach {0001}. D. 2.6 bis 2.7. Brechungsindices bei 20° (bei steigender Temp. viel größer) nach Offret: ω = 1.57098 (Li), 1.57404 (Na); ε = 1.56605 (Li), 1.56903 (Na). Thermischer Ausdehnungskoeffizient nach Fizeau parallel der Achse 0.000001 06, senkrecht dazu 0.000001 37. Groth (a. a. O., 281). — Gibt seine 2.5% W. erst bei hoher Temp. sehr langsam ab, bleibt dabei homogen, sodaß wahrscheinlich eine feste Lsg. vorliegt. E. T. Allen u. J. K. Clement (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **26**, 101; *C.-B.* **1908** II, 2033). Künstliche Darst. bei Hautefeuille u. Perry (*Compt. rend.* **106**, (1888) 1800; *Ann. Chim. Phys.* [6] **20**, (1890) 447); H. Traube (*N. Jahrb. Miner.* **1894** I, 275).

Zu S. 309, Schluß des ersten Absatzes. — Beryll von Maharitra, Madagaskar (Eigenschaften, Analyse): L. Duparc, M. Wunder u. R. Sabot (*Bull. soc. franç. minér.* **34**, 131; *C.-B.* **1911** II, 1264).

B. *Natriumberylliumaluminiumsilikate.* a) $Na_2O,0.5B_2O_3,0.5Al_2O_3,4SiO_2,4H_2O$. — Die Schmelze $7Na_2O,0.5B_2O_3,0.5Al_2O_3,10SiO_2$ wird [vgl. bei den künstlichen Zeolithen (S. 1314)] mit W. ausgelaugt. Ausbeute 42.1%. — Farblose schuppenförmige perlmutterglänzende sehr kleine Kristalle. Feucht bei 100° zersetzt. Gegen CaO lassen sich 15.5% des Na_2O austauschen. Singer (*Dissert.*, 35).

b) $Na_2O,0.5B_2O_3,0.5Al_2O_3,5SiO_2,5H_2O$. — Aus der Schmelze $7Na_2O$, $0.5B_2O_3,0.5Al_2O_3,11SiO_2$, sonst wie a). Ausbeute 44.8%. — Austauschfähigkeit 13.9%. Singer.

	a) Berechnet	Singer Gefunden	b) Berechnet	Singer Gefunden
Na_2O	13.44	13.17	11.49	11.25
Al_2O_3	11.06	11.18	9.46	9.32
SiO_2	52.31	52.66	55.89	56.62
H_2O	15.61	15.62	16.68	16.60

Silicium und Titan.

A. *Titansilicide.* — Gleich hier hinter ist einzufügen [Ti_2Si wird c)]:

a) *Von unbestimmter Zusammensetzung.* — Etwas Si findet sich in dem krist. Ti, das durch Wrkg. von $TiCl_4$ auf erhitztes Si erhalten wird, Ditte (*Leçons sur les métaux, Paris* **1891**, II, 278), in dem durch Reduktion von Rutil im elektrischen Ofen dargestellten. Moissan (*Four électr., Paris* **1897**, 255). — Erhitzt man ein Gemenge von 1 Mol. TiO_2, 1 Mol. 99%ig. SiC nnd 1 At. 94%ig. Kohle mit 1% CaO und MgO als Flußmittel

20 Minuten auf 1720°, so wird das graue Gemenge schwarz und frittet etwas zusammen. Die Temp. ist nicht hoch genug, um Kügelchen von Titansilicid zu erhalten. L. Baraduc-Muller (*Rev. Mét.* **7**, (1910) 760). — Die im elektrischen Ofen erhaltenen Titansilicide sind so hart wie Diamant. Moissan (*Traité Chim. min., Paris* **1904**, II, 529). Sie werden zum Schneiden und Polieren von Edelsteinen benutzt. Gin (*Compt. rend. du Congrès Intern. d'électr. de Marseille,* **1909**, 6. Sect., 189) bei Baraduc-Muller.

b) Ti_2Si_3. — Leicht im elektrischen Ofen zu erhalten. — Verhält sich gegen BaO_2 ähnlich wie Si. [Vgl. Baryumsilicid (S. 1281).] Askenasy u. Ponnaz (*Z. Elektrochem.* **14**, (1908) 810; *C.-B.* **1909** I, 259).

C. *Titansilikate.* — Auf S. 309 ist gleich hier hinter einzufügen:

α⁰) *Natriumtitansilikate.* α⁰₁) $Na_2O,2TiO_2,3SiO_2$. — Darst. wie α⁰₂). — Gef. 16.14% Na_2O, 40.00 TiO_2 (ber. 15.28, 40.39). [Weitere Angaben im Original.] P. Hautefeuille (*Compt. rend.* **90**, (1880) 868; *Ann. sc. Ec. norm.* [2] **9**, (1880) 401). [Vgl. a. P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 228).]

α⁰₂). $2Na_2O,5TiO_2,4SiO_2$. — Man läßt bei Dunkelrotglut 2 Aeq. SiO_2 auf 1 Aeq. Natriumwolframat, das vorher mit den Elementen von 1 Aeq. Natriumtitanat auf lebhafte Rotglut erhitzt worden ist, einwirken. — Gef. 16.09% Na_2O, 52.08 TiO_2 (ber. 16.03, 52.97). [Näheres im Original.] P. Hautefeuille.

β) *Natriumbaryumtitanylsilikat. Leukosphenit.* $Na_4Ba(TiO)_2(Si_2O_5)_5$ [nicht TiO_2 wie auf S. 309 steht]. — Zum letzten Absatz von S. 309. — Weiß, oft mit blaugrauem Ton; klar, wenn sprungfrei, sonst etwas opak. Glasglanz, auf b und n auch Perlmutterglanz. Optische Achsenebene beinahe parallel dem dritten Pinakoid. Optisch negativ. $2V_a = 79°26'$ rot, 77°4′ gelb, 75°18′ grün. Dispersion ziemlich beträchtlich, $\rho > v$. G. Flink (*Meddelelser om Grönland* **24**, (1899) 137; *Z. Kryst.* **34**, (1901) 673). [So lies auch die Literaturangabe auf S. 309, letzte Zeile.]

γ) *Calciumsilikotitanate bzw. -titansilikate. — Titanit oder Sphen.* $CaTiSiO_5$. — Zu S. 310, Z. 3 v. o. — Monoklin prismatisch. $a:b:c = 0.4271:1:0.6576$, $\beta = 94°37½'$. Am häufigsten {001}, {$\bar{1}$02}, {$\bar{1}$01}, {110}, {$\bar{1}$23}. Deutlich spaltbar nach {011}. Sehr starke positive Doppelbrechung. Hessenberg bei P. Groth (a. a. O., 257). [Andere optische Eigenschaften a. a. O.] [S. a. P. von Sustschinsky (*Z. Kryst.* **38**, (1904) 266).]

Zu S. 310, Z. 6 v. o. — *Künstliche Darstellung.* — 1. Man erhitzt 3 T. SiO_2 und 4 T. TiO_2, mit geschm. $CaCl_2$ überschichtet, in einem Platintiegel etwa eine Stunde auf hohe Temp. und löst die Schmelze in mit etwas HCl versetztem W. [Einfluß verschiedener Umstände auf die Kristallisation im Original.] — Gef. 27.9 bzw. 27.8% CaO, 42.0 bzw. 41.3 TiO_2, 30.1 bzw. 30.9 SiO_2 (ber. 28.29, 41.41, 30.30). P. Hautefeuille (*Compt. rend.* **59**, (1864) 698; *Ann. Chim. Phys.* [4] **4**, (1865) 154). — 2. (Im Gemisch mit andern Substanzen.) Durch fünfstündiges Erhitzen eines innigen Gemenges von 10 T. Eisentitanat (mit 35% bis 40% TiO_2), 10 T. CaS, 8 T. SiO_2, 2 T. Kohle auf nahe 1200° und langsames Abkühlen. — Rötlichbraune durchsichtige glänzende monokline Prismen, [Kristallographische Angaben im Original.] Härte 5. D. 3.4. — Gef. 27.14% CaO, 40.00 TiO_2, 32.10 SiO_2, Spuren Fe, Summe 99.24. L. Michel (*Compt. rend.* **115**, (1892) 830; *Bull. soc. franç. minér.* **15**, (1892) 254). — 3. Man schm. gleiche Aeq. CaO,SiO_2 und TiO_2. L. Bourgeois (*Reprod. par voie ignée d'un certain nombre d'espèces minér. appartenant aux familles des silicates, des titanates et des carbonates, Paris* 1883, *Thèse* **500**, 42). — 4. Man schüttet ein inniges Gemenge von 1 Mol. $CaCO_3$ (in Form von Kreide), 1 Mol. SiO_2 (gemahlenen und gebrannten Quarz) und 1 Mol. TiO_2 (als fein gemahlenen norwegischen Rutil) in einen glühenden Thontiegel, erhitzt im Glasofen auf etwa 1350° (Segerkegel 12) und nimmt sofort nach dem Schmelzen (weil sonst die Tiegelwände zerfressen werden) aus dem Ofen. Die gelblichgraue oder bräunliche nicht homogene

M. enthält die Verb. in Kristallen. E. VAN DER BELLEN (*Kristallin. Glasur, Petersburg* **1903**) bei P. VON SUSTSCHINSKY (*Z. Kryst.* **38**, (1904) 267). — Honiggelbe 2 bis 3 mm große Nadeln, zuweilen sternförmig. Prismenwinkel 66°25′. Positive Doppelbrechung. U. Mk. schwach pleochroitisch (blaß-bräunlich bis farblos). Starke Dispersion, $\rho > \nu$. SUSTSCHINSKY.

Auf S. 310 lies im letzten Absatz:

D. *Silicium, Titan und Aluminium.* a) *Aluminiumtitansilicide.* — Nun folgt der letzte Absatz auf S. 310, dann:

b) *Natriumaluminiumtitansilikate.* α) $Na_2O,Al_2O_3,TiO_2,2SiO_2,4H_2O$. — Die Schmelze $6Na_2O,Al_2O_3,2B_2O_3,TiO_2,2SiO_2$ wird [vgl. bei den künstlichen Zeolithen (S. 1314)] mit W. ausgelaugt. Ausbeute 77.6%. — Kleine weiße Lamellen. Vom Na_2O lassen sich 35.5% gegen CaO austauschen. SINGER (*Dissert.*, 52).

β) $Na_2O,Al_2O_3,TiO_2,SiO_2,5.3H_2O$. — Aus der Schmelze $6Na_2O,Al_2O_3,2B_2O_3,TiO_2,SiO_2$. Ausbeute 73.5%. — Hellgelbliche außerordentlich kleine flimmernde Schuppen. Austauschfähigkeit 46.8%. SINGER (*Dissert.*, 51).

γ) $Na_2O,Al_2O_3,2TiO_2,SiO_2,3.6H_2O$. — Aus der Schmelze $6Na_2O,Al_2O_3,2B_2O_3,2TiO_2,SiO_2$. Ausbeute 52.9%. — Weiße sehr kleine Schuppen. Austauschfähigkeit 41.8%. SINGER (*Dissert.*, 53).

	α)	SINGER	β)	SINGER	γ)	SINGER
Na_2O	14.20	14.22	15.52	15.42	13-80	13.51
Al_2O_3	23.36	22.79	25.51	25.73	22.71	22.36
TiO_2	18.30	17.91	20.01	20.02	35.63	35.08
SiO_2	27.66	28.12	15.10	15.31	13.43	14.10
H_2O	16.48	16.88	23.86	23.31	14.43	14.63
	100.00	99.72	100.00	99.79	100.00	99.68

c) *Schwefelhaltiges Natriumaluminiumtitansilikat. Titanultramarin.* — Der hellgelbliche Zeolith $Na_2O,Al_2O_3,TiO_2,SiO_2,5.3H_2O$ [vgl. oben] gibt bei Behandlung mit Na_2S ein sehr intensiv tief dunkel blaugrünes Prod., mit $(NH_4)_2S$ ein etwas heller und grüner gefärbtes, beim Kochen mit Na_2S_5 ein dunkel blattgrünes mit einem leisen Stich ins Blaue. SCHLES. LABOR. FÜR TONIND. FELIX SINGER (*D. R.-P.* 221344 (1909); *C.-B.* **1910** I, 1857); F. SINGER (*Dissert.*, 65).

Gustav Haas, A. J. Kieser und Th. Arendt.

CHROM.

B. Vorkommen. α) *In Chrommineralien.* — Gleich hier hinter ist auf S. 311, Z. 2 v. u. einzufügen. — Verschiedene Lagerstätten von Chromerzen: *Min. World* **1911**, 883.

Zu S. 312, vor Z. 3 v. u. — *Chromitit*, ein neues Mineral aus Serbien, in hellen harten glänzenden Kristallen hat die Zus. Fe_2O_3,Cr_2O_3. M. Z. Jerritschitsch (*Monatsh.* **30**, 39; *C.-B.* **1909** I, 905).

Zum vierten Absatz auf S. 313. — *Epidot* bei Tawmaff mit etwas Chromeisenstein: *Tawmawit*. Tiefgrün, starker Pleochroismus, α bis γ smaragdgrün, β hellgelb. Gef. 25.35% CaO, 12.83 Al_2O_3, 11.16 Cr_2O_3, 9.93 Fe_2O_3, 37.92 SiO_2, 2.38 H_2O, Summe 99.57. A. W. G. Bleeck (*Records Geol. Surv. India* **36**, 254; *Z. Kryst.* **48**, 681; *C.-B.* **1911** I, 919).

Zu S. 313, Anfang des letzten Absatzes. — Chrom als Mineralpigment. Hermann (*Z. anorg. Chem.* **60**, (1908) 369; *C.-B.* **1909** I, 311).

Zum letzten Absatz auf S. 313 und zum ersten auf S. 314. — *Sapphire* aus Australien, Birma und Montana enthalten kein Chrom. A. Verneuil (*Compt. rend.* **151**, (1910) 1063; *C.-B.* **1911** I, 422). — Cr im *Talk* und in dem serizitischen Nebengestein auf den Erzlagerstätten der Ostalpen. K. A. Redlich (*Z. prakt. Geol.* **19**, 126; *C.-B.* **1911** I, 1319).

Zum dritten Absatz auf S. 314. — In einem Aluminiumphosphat von Vashegy im Comitate Gömör (Ungarn) 0.73%. K. Zimanyi (*Math. naturw. Ber. Ungarn* **25**, (1910) 241; *N. Jahrb. Miner.* **1910** II, 193; *C.-B.* **1911** II, 253).

β) *Im Pflanzen- und Tierreich.* — Zum vierten Absatz auf S. 314. — In der Frucht einer Rose. L. Gouldin (*Chem. N.* **100**, 130; *C.-B.* **1909** II, 1258).

Auf S. 314 ist hinter den fünften Absatz einzufügen:

δ) *Meteorisches Vorkommen von Cr.* — Meteorische Chromite. W. Tassin (*Proc. U. St. National Museum* **34**, 685; *N. Jahrb. Miner.* **1909** I, 360; *C.-B.* **1909** II, 1895). [S. a. ds. Handb. V, **1**, 185.]

C. Verarbeitung von Chromeisenstein oder Chromioxyd (Abfallprodukt anderer Fabrikationszweige) auf Chromate. I. *Durch Aufschließen im Schmelzfluß.* a) *Aus Chromeisenstein.* δ) *Aufschluß ohne Zuschlag.* — Zum vorletzten Absatz auf S. 315. — Verschmelzen von Chromeisenstein im Schachtofen mit sauerstoffreichem Wind. Monnartz (*Metall.* **6**, 160; *C.-B.* **1909** I, 1515).

II. *Durch wäßrige Oxydation.* b) *Aus Chromoxyd usw.* 1. *Auf rein chemischem Wege.* — Zu S. 316, Schluß des vorletzten Absatzes. — Durch PbO_2. Wird eine Chromalaun-Lsg., die in Bezug auf freie H_2SO_4 n. sauer ist, mit PbO_2 (frei von PbO) bei Zimmertemp. anhaltend durchgeschüttelt, so entsteht CrO_3 in folgender Ausbeute (% des angewendeten Chromalauns):

nach	2	4	6	10	18	28½	39½	49½	95	100	142½	160	204¾ Stunden
% CrO_3	19.5	22.7	30.5	39.5	51.5	62.2	75.0	80.0	87.8	88.8	91.3	92.1	93.6

M. Soller (*Dissert., Zürich* (*Halle*) **1905**). E. Müller u. M. Soller (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 863).

2. *Auf elektrochemischem Wege.* — Zu S. 317, Z. 2 v. o. — Die prompte B. von CrO_3 an PbO_2-Anoden (in n. schwefelsaurer Lsg. von Chromalaun) ist einer katalytischen Wrkg. des PbO_2, nicht einer hohen Überspannung zuzuschreiben. An glattem Pt bildet sich praktisch kein CrO_3. Die Rk. wird durch die geringsten Spuren eines gelösten Bleisalzes (z. B. durch geringen Gehalt des Chromalauns an Pb) außerordentlich begünstigt. Die Oxydation an platiniertem Pt hat etwa $^1/_3$ des Umfangs der an PbO_2. Soller; E. Müller u. Soller. An Anoden aus Pt erhält man kaum den zehnten Teil der Stromausbeute von der an Blei, Regelsberger (*Z. Elektrochem.* **6**, (1898) 308); leicht 70%, Elbs (*Z. Elektrochem.* **6**, (1898) 388); wenn der Chromalaun bleihaltig ist. Soller; Müller u. Soller. Bei starker Schicht von PbO_2 ist die Oxydation im Anfange größer als bei dünner. MnO_2 gibt nur etwa halb so große Ausbeuten an CrO_3 wie PbO_2. Am günstigsten sind niedere Stromdichten (z. B. 1.5 Amp. bei 230 qcm Anodenfläche; ein annähernd ebenso gutes Ergebnis liefern 3 Amp.) [schon von Levi u. Ageno erkannt]; saure Lsgg. mit 375 g Chromalaun in 1 l (3 n. in Bezug auf die H_2SO_4 des Chromalauns, dessen Lsg. eine der Menge des Cr_2O_3 entsprechende Menge H_2SO_4 enthält; verdünntere und konzentriertere liefern schlechtere Ergebnisse); erhöhte Temp. (die Ausbeute ist um etwa 10% bei 55° bis 60° gegen 13° bis 15° besser). Die Ausbeute nimmt mit fortschreitendem Vers. ab (z. B. in den ersten 150 Min. rund 82%, nach 300 Min. 73%, nach 360 Min. 64.5%). Bei der violetten Modifikation des Chromalauns ist die Stromausbeute anfangs (z. B. über 30 Minuten lang) schlechter als bei der grünen; bei $Cr_2(SO_4)_3$-Lsg. längere Zeit besser als bei Chromalaun-Lsg. (bei ersterer z. B. nach 30 und 180 Minuten 97 und 74%, bei letzterer 82 und 71%). Fr. Schmiedt (*Beiträge zur elektrolyt. Oxydation des Cr, Dissert., Berlin* [Technische Hochschule] **1909**). Die Oxydation wird begünstigt durch Fl'-Ionen, F. W. Skirrow (*Z. anorg. Chem.* **33**, 25; *C.-B.* **1903** I, 70), (so steigt in saurer Lsg. bei 50° bis 60° die Ausbeute an CrO_3 von Null durch $^1/_4$ bis $^1/_2$ n. HFl an glatten Platinelektroden auf etwa 50%, an platinierten auf 75% bis 80%), M. G. Levi u. F. Ageno (*Atti dei Linc.* [5] **15**, (1906) II, 549; *C.-B.* **1907** I, 213), (z. B. wird die Ausbeute an PbO_2-Anoden von 82% nach 30 Minuten und die von 71% nach 180 Minuten gesteigert durch Zusatz von 0.1% KFl auf 93 und 74, durch 1% KFl auf 93 und 86), Fr. Schmiedt; durch Cl'-Ionen, Levi u. Ageno, E. Müller u. Soller [die Verss. von Fr. Schmiedt mit 1% KCl sprechen dagegen; ähnlich verhält sich KJ]; durch (CN)'-Ionen, manche Oxydationsmittel, einzelne Verbb. des P und B, $Ce(NO_3)_4$, Natriummolybdat, Natriumvanadat, H_2PtCl_6, nicht zu kleine Mengen $FeSO_4$ und $CuSO_4$, ferner CrO_3, K_2CrO_4 und $K_2Cr_2O_7$. Fr. Schmiedt. 1% KCN bringt die obigen Ausbeuten auf 91% und 81%, 1% $K_4Fe(CN)_6$ auf 89 und 77; 2% HNO_3 auf 89 und 79, 1% $KClO_3$ auf 86 und 78; $K_2S_2O_8$ ist nur nach längerer Dauer der Elektrolyse von Einfluß, $KMnO_4$ kaum; 1% Na_2HPO_4 erhöht auf 98% und 83%, 0.1% auf 89 und 75, 1% $Na_4P_2O_7$ auf 90 und 74, 1% $NaPO_3$ auf 93 und 78, 1% H_3PO_4 nicht; 1% H_3BO_3 auf 88 (unter Ansteigen auf 90) und 82, 0.1% weniger, 1% $Na_2B_4O_7$ auf 88 und 73; $(NH_4)_2Ce(NO_3)_4$ erhöht nur anfangs: nach 30 Minuten auf 90, nach 90 Minuten auf 83; Natriummolybdat durchgängig, nach 30 und nach 180 Minuten auf 88 und 81, Natriumvanadat auf 90 und 78, H_2PtCl_6 auf 85 und 74; 1% $FeSO_4$ auf 93 und 74 (0.1% nicht), 1% $CuSO_4$ auf 90 und 72, 1% $CoSO_4$ und 1% Alaun nicht; 0.1% CrO_3 auf 92 und 74, 1% K_2CrO_4 auf 92 und 80, 0.1% auf 85 und 77, 1% $K_2Cr_2O_7$ auf 92 und 76, 0.5% auf 85 und 77; K_2SO_4 und $Cr_2(SO_4)_3$ nicht. Schmiedt. — Das Diaphragma läßt sich durch geeignete Konstruktion des Apparats [Einzelheiten a. a. O., S. 46] vermeiden. Fr. Schmiedt. Oder man setzt Alkalisulfate oder -acetate allein oder im Gemenge zu. Dann wird die Reduktion des CrO_3 durch den kathodischen H vermieden, weil das Kathodenpotential erniedrigt wird, und weil wesentlich Dichromat entsteht, da dieses mit verd. H_2SO_4 oder mit Essigsäure sich erst in der Wärme umsetzt. Es muß so viel Essigsäure vorhanden sein, daß die H_2SO_4 nicht die zur Zers. des Dichromats erforderliche Konz. erlangt. Der frische Elektrolyt enthält zweckmäßig an wasserhaltigen Salzen 400 g/l $Cr_2(SO_4)_3$, 150 g/l Na_2SO_4, 150 g/l $NaC_2H_3O_2$. Chem. Fabrik Buckau (*D. R.-P.* 199248 (1906); *C.-B.* **1908** II, 118).

Zu S. 317, Z. 6 v. o. — Die Verff. von Darmstädter haben geringeren Wert als das der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Le Blanc (*Z. Elektrochem.* **7**, (1900) 290; *Die Darst. des Cr und seiner Verbb. mit Hilfe des elektr. Stromes, Halle* **1902**, 108).

D. Darstellung des Metalls. a) *Aus Chromioxyd.* — Zu S. 318, Z. 10 des zweiten Absatzes. — Die Einw. von Kohle auf Cr_2O_3 [Näheres S. 1328] beginnt bei 1180° bis 1195°; die Reduktion ist nicht quantitativ. H. C. Greenwood (*J. Chem. Soc.* **93**, (1908) 1488).

Zu S. 318, Z. 3 v. u. — Durch Reduktion mit Ca-Dampf im Eisenschiffchen in der Leere [Apparat s. S. 1207]. Man erhitzt mit verd. HNO_3 bis zum beginnenden Sieden, saugt ab, wäscht tüchtig mit W. und später mit A. und trocknet bei 100°. Aus Porzellan und Glas wird Si aufgenommen. Das Prod. enthält 95.0 (92.8, 94.7)% Cr, 4.6 (6.6, 3.8) Ca, -(0.9,-) Fe. Waschen mit W. allein entfernt noch weniger Ca; es wird wohl durch kleine Mengen Si festgehalten. Erhitzt man ein Gemenge von 1 Mol. Cr_2O_3 und 3 At. Ca (feine Spähne) im einseitig geschlossenen Rohr aus schwer schmelzbarem Glase, das am offenen Ende zu einer Kapillaren ausgezogen, evakuiert und dann zugeschmolzen ist, mit einem gewöhnlichen Bunsenbrenner, so bekommt man unter explosionsartiger Reduktion und bedeutender Erwärmung eine schwarze gesinterte M., die bei geringeren Substanzmengen (höchstens 2 g) nichtkristallinisch, bei größeren (bis zu 4 g) kristallinisch ist. Sie enthält viel Cr_2O_3 und andere Verunreinigungen. Durch Arbeiten in H, mit überschüssigem Ca oder durch nochmaliges Erhitzen mit Ca läßt sich Cr_2O_3 nicht entfernen. A. Burger (*Reduktion durch Ca, Dissert., Basel* **1907**, 7). — Man entzündet ein Gemenge von 2 Mol. Cr_2O_3 mit 3 At. Ca und 2 At. Al durch eine Zündkirsche, am besten in einem mit $CaFl_2$ oder ähnlichen Prodd. ausgekleideten Blechgefäß. Die Rk. verläuft ruhig, ohne Spritzen, und gibt einen guten König. Ausbeute 74.3%. W. Prandtl u. B. Bleyer (*Z. anorg. Chem.* **64**, (1909) 223). — Durch Si bei der Temp. des elektrischen Ofens. Man gibt das Gemisch von Cr_2O_3 und Si zu dem in einem elektrischen Ofen geschm. (überhitzten) Gemenge von CaO und Al_2O_3. Das Prod. enthielt 7.42 (5.72)% Fe, 1.06 (1.62) C, 8.6 (6.9) Silicium. B. Neumann (*St. u. Eisen* **28**, 356; *Z. Elektrochem.* **14**, 169; *C.-B.* **1908** I, 1501, 1669).

b) *Aus Chromat.* — Zu S. 319, Ende von Abschnitt b). — 4. Aus Ammoniumchromat durch H, der mit N verd. ist, wie bei Ti [S. 1207]. J. Schilling.

f) *Auf elektrolytischem Wege.* — Zu S. 320, Z. 3 v. u. — Die Ergebnisse von Ferée konnten bestätigt werden. Wird der Überzug stärker als 3 bis 4 mm, so wird er gräulich und beginnt abzublättern. J. Voisin (*Rev. Mét.* **7**, (1910) 1137).

Zu S. 321, Z. 4 v. o. — Unter Zusatz von $KHSO_4$ gibt eine violette Chromalaun-Lsg. mit D_{qdm} = 2 bis 20 Amp. (4 bis 12 Volt) keine Abscheidung von Cr, ebenso wenig in neutraler und alkal. Lsg.; eine grüne liefert mit 18 Amp. einen geringen gräulichen Nd., der l. in HCl ist. Voisin.

Zu S. 322, Ende des zweiten Abschnitts. — Reine Chromsäure verhält sich bei der Elektrolyse wie H_2SO_4: die Zus. des Elektrolyten bleibt konstant, und es entwickeln sich 2 Vol. H und 1 Vol. O. Bei gewöhnlicher Chromsäure ist 260 g in 1 l die geeignetste Konz. Auf 30 qcm Fläche lassen sich mit D_{qdm} = 40 Amp. in einer Stunde nur 0.250 g weißes und haftendes Metall abscheiden. Die hohe Stromdichte, die für die Fällung des Cr überhaupt notwendig ist, muß für jede Chromisalz-Lsg. in ganz bestimmten Grenzen gehalten werden, wenn man brauchbare Ndd. erhalten will. Die Benutzung von Cr-Anoden ist zu empfehlen, bei Chromosalz als Elektrolyt unerläßlich. Im elektrischen Ofen gewonnenes Cr zerfällt schneller als aluminothermisch dargestelltes wegen des Gehalts an Carbid. Der Nd. aus Kaliumchromichlorid-Lsg. wird bei sehr kleinen Änderungen der Stromstärke leicht gräulich. Bei Ggw. von 5 bis 6 g Borsäure in 1 l wird er (D_{qdm} = 40 Amp.) weißer und glänzender. Eine gesättigte Lsg. von Chromihydroxyd in HFl scheidet bei D_{qdm} = 2 bis 20 Amp. (12 Volt) kein Cr ab; die Kathode bedeckt sich mit einem ziemlich reichlichen grünen Nd., der $Cr_2O_3,9H_2O$ [s. S. 1329 oben] zu sein scheint. Mit Chromosulfat-Lsg. kann man sehr fest haftende weiße Überzüge mit 70% mittlerer Ausbeute

erhalten, wenn die Lsg. durchaus neutral ist, Cr als Anode verwendet und in CO_2-Atmosphäre gearbeitet wird. Man läßt durch den Stopfen eines gut verschlossenen 6 l-Gefäßes eine Kohlenkathode in der Mitte, einen Draht, an dem um die Kathode herum Blöcke aus Cr aufgehängt sind, und zwei Hahnröhren gehen, verdrängt, nachdem verd. H_2SO_4 in das Gefäß gebracht ist, die Luft durch CO_2, führt durch die eine Röhre einen geringen Überschuß an Chromoacetat zu und leitet durch die andere weiter CO_2 ein. $D_{qdm} = 7.5$ Amp.; 10 Volt. Bei fortgesetzter Elektrolyse wird der Überzug körnig, und kann sich ein Nd. von Chromoacetat bilden, der das Metall sehr verändert. Voisin. — Wird im Bade das Verhältnis $CrO_3 : Cr_2O_3 = 2:1$ oder $1:1$ gehalten, so erzielt man beliebig dicke Ndd., die viel härter als Stahl, sehr elastisch und von schöner Farbe sind. F. Salzer (*D. R.-P.* 221472 (1907); *C.-B.* **1910** I, 1820). Die Wirksamkeit des Bades wird durch Zusatz eines einfachen Chromsalzes (wie $Cr_2(SO_4)_3$,$CrCl_3$) erhöht. F. Salzer (*D. R.-P.* 225769 (1909); *C.-B.* **1910** II, 1175). — Lsgg. der direkten Salze (wie $CrCl_3$) in Aceton geben durch Elektrolyse dauerhafte Überzüge auf der Kathode (z. B. Pt, Ni). Wolfram-Lampen-A.-G. (*D. R.-P.* 237014 (1910); *C.-B.* **1911** II, 410).

Auf S. 322 ist vor Abschnitt E. einzufügen:

g) *Auf elektrothermischem Wege.* — [S. a. unter D, a) auf S. 318 und 319.] — Darst. von reinem Cr aus seinen eisenhaltigen Verbb. oder Legierungen durch Erhitzen mit einem Erdalkali- oder Erdsilikat oder deren Bestandteilen oder C in Ggw. von CaO oder Al_2O_3 im elektrischen Ofen auf sehr hohe Temp. E. Viel (*D. R.-P.* 205789 (1907); *C.-B.* **1909** I, 1065). Aus $Cr_2(SO_4)_3$ und C im elektrischen Flammenbogen. Man löst 1 kg Chromihydroxyd in einem geringen Überschuß von H_2SO_4, verdampft nach Zugabe von 1 kg gemahlener Retortenkohle zur Trockne, glüht in einer eisernen Schale gelinde und pulvert die bimsteinartige M. Sie frittet im elektrischen Ofen unter Entweichen von SO_2 und ist selbst in 2 Stunden nicht recht in Fluß zu bringen. Die durch die M. verstreuten Kugeln enthalten 96.8% Chrom, daneben Kohle. E. Kunheim (*Über die Einw. des Lichtbogens auf Gemische von Sulfaten mit Kohle, Dissert., Berlin* **1900**, 39).

E. Physikalische Eigenschaften. a) *Farbe, Aggregatzustand.* — Zu S. 323, Ende des ersten Absatzes. — Durch Ca-Dampf reduziertes ist ein schön graues feines Pulver. Burger.

b) *Spezifisches Gewicht.* — Zu S. 323, Ende von Abschnitt b). — D. eines Cr mit mehr als 20‰ Fe 6.8. K. Honda (*Ann. Phys.* [4] **32**, (1910) 1044).

c) *Schmelzpunkt, Flüchtigkeit.* — Zu S. 323, Z. 3 v. u. im Abschnitt c). — Schmp. eines Cr mit mehr als 20‰ Fe 1515°. Honda.

e) *Magnetische Eigenschaften.* — Zu S. 323, Z. 3 v. u. — Cr mit mehr als 20‰ Fe hat die magnetische Suszeptibilität 3.75. Sie bleibt bis 400° fast konstant und nimmt dann mit steigender Temp. etwas zu. Honda. Bei der Temp. des festen H (14° abs.) bleiben (entgegen dem Gesetz von Curie) die magnetischen Eigenschaften äußerst schwach. Weiss u. Kamerlingh Onnes (*Compt. rend.* **150**, 687; *C.-B.* **1910** I, 1863).

f) *Spezifische Wärme.* — Zu S. 324, Ende von Abschnitt f). — Wahre spez. Wärme bei 0°: 0.1044; Atomwärme 5.44. Schimpff (*Z. physik. Chem.* **71**, 257; *C.-B.* **1910** I, 1211). Spez. Wärme 0.0794; Atomwärme 4.14. Th. W. Richards u. F. G. Jackson (*Z. physik. Chem.* **70**, II. *Arrheniusfestband* 414; *C.-B.* **1910** I, 1328).

g) *Optisches.* — Zu S. 324, Z. 6 von Abschnitt g). — Brechungsindex: $n = 2.97$. Absorptionskoeffizient: $nk_2 = 4.85$. Reflexionsvermögen: $R = 69.7\%$. Wartenberg (*Verh. d. physik. Ges.* **12**, 105; *C.-B.* **1910** I, 1098). Reflexionsvermögen für Licht der Wellenlängen 0.4 bis 12.0 μ: W. W. Coblentz (*J. Franklin Instit.* **170**, 169; *C.-B.* **1910** II, 1359). Messungen an Cr-Spiegeln über Dispersion und Absorption für das sichtbare und das unsichtbare Spektrum: Vs. Fréedericksz (*Ann. Phys.* [4] **34**, 780; *C.-B.* **1911** I, 1626).

Zu S. 324, Z. 8 v. u. — In allen Lichtquellen bleibt auch bei starker Verd. das Grenzstrahlentriplet 3605.5, 3593.6, 3578.8. A. de Gramont (*Compt. rend.* **144**, 1101; *C.-B.* **1907** II, 280). Beschaffenheit der Spektrallinien: Janicki (*Ann. Phys.* [4] **29**, 833; *C.-B.* **1909** II, 961). Das Funkenspektrum hat im roten und gelben Teile zahlreiche feine, ziemlich schwache, zumeist scharfe Linien. Eine sehr breite, ziemlich lichtstarke, verbreiterte Linie ist $\lambda = 6159$, die nach Rot zu unscharf ist. Gegen Grün treten hellere Linien auf; die kräftige Gruppe beginnt im Gelbgrün. Die wichtigsten Linien finden sich fast sämtlich im Bogenspektrum wieder. Bei reichlicher Belichtung ist das Spektrum im gelben bis blauen Teil reicher an Linien als das des Fe. Intensivste Linien im sichtbaren Bezirke, mit i = 30 : λ = 5204.70, 5206.23, 5208.61, 5328.50; mit i = 20: 4588.38, 5298.46, 5345.98, 5348.51, 5410.00. J. M. Eder u. E. Valenta (*Ber. Wien. Akad.* [IIa] **118**, (1909) 1082). Linien des Funkenspektrums in geschm. Alkalisalzen (besonders Li_2CO_3) [s. = stark, ss. = sehr stark, v. = gut hervortretend, zv. = ziemlich gut hervortretend, si. = ziemlich gut sichtbar]: 5410 (s.), 5349 (v.), 5346 (v.), 5298 und 5297 (zv.), grünes Triplet α: 5209 (ss.), 5206 (s.), 5205 (s); 4830 (v.), 4352 (si.), 4345 (si.), 4339 (si.), blaues Triplet β : 4290 (s.), 4275 (s.), 4255 (s.). α und β haben Bedeutung für die Analyse. A. de Gramont (*Bull. soc. franç. minér.* **21**, (1898) 110). Funkenentladungen (mit Leidener Flasche) zwischen Cr-Elektroden unter Fll. (besonders W.) geben ein schwaches kontinuierliches Spektrum. H. Konen u. H. Finger (*Z. Elektrochem.* **15**, (1909) 166). Funkenspektrum: Finger (*Verh. d. physik. Ges.* **11**, 369; *Z. wiss. Phot.* **7**, 329; *C.-B.* **1909** II, 1718). Emissionslinien im Funken: Dufour (*Compt. rend.* **148**, 1594; *C.-B.* **1909** II, 333). Dissymmetrisches Triplet bei der Unters. der Linie $\lambda = 5247.56$. Dufour (*Compt. rend.* **150**, 614; *Rad.* **7**. 74; *C.-B.* **1910** I, 1772, 1950). — Das Bogenspektrum des Cr zeigt außer dem Linienspektrum noch breite Banden mit gegen Violett scharfen, gegen Rot abschattierten Kanten. Im kleinen Bogen zwischen Cu-Elektroden treten die Hauptbanden mit den Bandenköpfen $\lambda = 5564.7$, 5794.9, 6052.1, 6394.7, 6772.5 auf, die wieder jede aus Nebenbanden mit schwächeren Bandenköpfen zusammengesetzt erscheinen. Wahrscheinlich liegt hier ein Bandenspektrum des Cr_2O_3 vor. Dasselbe Spektrum wird beobachtet beim Verdampfen von Cr_2O_3 im elektrischen Flammenbogen, bei der niedrigen Temp. des mit Chromylchlorid gesättigten H, der beim Verbrennen an der Luft unter HCl-Entw. und Cr_2O_3-Rauch dieses Bandenspektrum nebst wenig Cr-Linien aussendet, und beim Verbrennen eines Zündsatzes von Mg-Pulver mit $(NH_4)_2Cr_2O_7$. J. M. Eder u. E. Valenta (*Ber. Wien. Akad.* [IIa] **119**, 539; *C.-B.* **1910** II, 1274). Roter Teil des Bogenspektrums; Stüting (*Z. wiss. Phot.* **7**, 73; *C.-B.* **1909** I, 1464). — Über den Zeeman-Effekt vgl. die Tabellen bei W. Miller (*Dissert., Göttingen*; *Ann. Phys.* [4] **24**, (1907) 105).

F. Chemisches Verhalten. a) *Allgemeine Angaben über das nach verschiedenen Methoden erhaltene Metall.* — Zu S. 326, Ende des ersten Absatzes. — Durch Ca-Dampf reduziertes ändert beim Glühen im Tiegel sein Gewicht nicht wesentlich. Glatt l. in w. H_2SO_4 und HCl unter heftiger Entw. von H. Gehalt an Si verlangsamt die Lsg. sehr. Burger. — Über Einw. von NH_3 auf Cr siehe bei Cr_3N_2.

Auf S. 326 hinter dem ersten Absatz lies:

b) *Spezielles chemisches Verhalten.* α) *Gegen Gase.* — Wird durch CO bei 1000° in ein Gemisch von Kohle und Cr_2O_3 verwandelt. G. Charpy (*Compt. rend.* **148**, 560; *C.-B.* **1909** I, 1226).

β) *Spezielles über das Verhalten des Chroms gegen Säuren.* — Zu S. 326, Schluß von Abschnitt b). — Die Darst. von $CrSO_4$ durch Lösen von Cr in H_2SO_4 liefert keine befriedigenden Ergebnisse. J. Voisin (*Rev. Mét.* **7**, (1910) 1146). Trichloressigsäure in der Lsg. in Nitrobenzol wirkt nicht ein. J. H. Mathews (*J. Phys. Chem.* **9**, (1905) 659).

Auf S. 326 ist vor den letzten Absatz einzufügen:

γ) *Spezielles über das Verhalten des Chroms gegen Perverbindungen.* — Bei der Einw. von Na_2O_2 auf reines krist. Cr wird kein Perchromat gebildet. Mixter (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **26**, 125; *C.-B.* **1908** II, 1670). L. in $K_2S_2O_8$-Lsg. als CrO_3 unter schneller Rk. und langsamer Gasentw.; l. in $(NH_4)_2S_2O_8$-Lsg. unter langsamer Reaktion. Levi, Migliorini u. Ercolini (*Gazz. chim. ital.* **38** I, 583; *C.-B.* **1908** II, 482).

c) *Passivität.* — Zu S. 330, Z. 12 v. u. im zweiten Absatz. — Vergleich der Gasbeladungstheorie mit anderen: C. Fredenhagen (*Z. physik. Chem.* **63**, 1; *C.-B.* **1908** II, 662).

Auf S. 330 ist hinter den zweiten Absatz einzufügen:

F.[1] **Kolloides Chrom.** — Überführung in den kolloiden Zustand wie bei Titan [S. 1210]. Peptisation des koagulierten Kolloids und Verwendung des Prod. wie bei Wolfram.

G. Atomgewicht. — Zu S. 330, Z. 1 des letzten Absatzes. — Wert für 1912: 52.0 auf Grund der Analysen von Silberchromat von Baxter, Müller und Hines, die 52.008, und der Analysen von Silberdichromat von Baxter und Jesse (*J. Am. Chem. Soc.* **31**, 529, 541; *Z. anorg. Chem.* **62**, 313, 331; *C.-B.* **1909** II, 108, 109), die ebenfalls 52.008 fanden. *Internat. Atomgewichtskommission.*

H. Allgemeines über die Verbindungen des Chroms. a) *Wertigkeit und Verbindungsformen.* — Zu S. 331, Z. 3 v. u. — Über fünfwertiges Cr vgl. a. die Verbb. des $CrOCl_3$ mit Pyridin, Chinolin, KCl, RbCl, CsCl und die des $Cr(OH)Cl_4$ mit Pyridin und Chinolin. — Cr geht anodisch stets mit mehreren Wertigkeitsstufen in Lsg., auf deren Mengenverhältnis die Stromstärke ohne Einfluß ist; Temp.-Erhöhung begünstigt die niedere Oxydationsstufe. H. Kuessner (*Z. Elektrochem.* **16**, 754; *C.-B.* **1910** II, 1283). — Stellung im periodischen System. E. Baur (*Z. physik. Chem.* **76**, 569; *C.-B.* **1911** I, 1775).

b) *Spektrum.* — Zu S. 331, Z. 2 v. u. — Beziehungen zwischen Absorption im kurzwelligen Spektralgebiet bei einigen Chromsalz-Lsgg. und Konstitution. Byk u. Jaffe (*Z. physik. Chem.* **68**, (1909) 323; *C.-B.* **1910** I, 902). — Absorptionsspektren von Chromsalzen in Lsg.; Wrkg. der Temp. Jones u. Strong (*Am. Chem. J.* **43**, 97; *C.-B.* **1910** I, 2058).

c) *Magnetische Eigenschaften, Bildungswärmen, Beziehungen zu Verbb. verwandter Elemente und Ähnliches.* — Zu S. 332, vor „*Bildungswärme.*“ — Magnetische Empfindlichkeit von Lsgg. mit 5.2 g Cr in 1 l: violetter Alaun −1.1, grüner komplexer Alaun −1.25, CrO_3 −7.5, sämtlich $\times 10^{-7}$ (bezogen auf die der Luftleere = 0, des W. = −7.5 $\times 10^{-7}$), Pascal (*Compt. rend.* **147**, 242; *C.-B.* **1908** II, 842); bezogen auf die Masseneinheit, für $CrCl_3$ +44.3 (molekular 7021.5), $Cr_2(C_2O_4)_3,6NH_3,3H_2O$ +24.35 (für beide Modifikationen), sämtlich $\times 10^{-6}$. E. Feytis (*Compt. rend.* **152**, 708; *C.-B.* **1911** I, 1276).

Auf S. 332 ist hinter Abschnitt c) einzufügen:

c[1]) *Chemisches Verhalten fester Verbindungen und Eigenschaften der Lösungen.* — Kontakt-Wrkg. beim SO_3-Kontaktprozeß. L. Wöhler, W. Plüddemann u. P. Wöhler (*Z. physik. Chem.* **62**, 641; *C.-B.* **1908** II, 645). [S. a. S. 335 und ds. Handb. I, **1**, 474.] — Capillarer Aufstieg von Cr-Salzen. Zd. H. Skraup, A. v. Biehler, R. Lang, E. Philippi u. J. Priglinger (*Monatsh.* **31**, (1910) 1067; *C.-B.* **1911** I, 451). — Diffusion von Chromsalzen in Gelatinegallerte. H. R. Procter und D. J. Law (*J. Soc. Chem. Ind.* **28**, 297; *C.-B.* **1909** I, 1451). — Die direkten Salze sind l. in verschiedenen stromleitenden organischen Mitteln, z. B. in Aceton reichlich unter Auftreten schöner Färbungen. Wolfram-Lampen-A.-G. (*D. R.-P.* 237014 (1910); *C.-B.* **1911** II, 410).

d) *Physiologische Wirkung.* — Zu S. 333, Z. 5 v. o. — [S. a. unter J, b) (S. 333 und Nachträge dazu) und unter (7.) im Abschnitt J, e) (S. 335 und Nachträge dazu).]

J. Verwendung des Chroms und der Chromverbindungen. a) *In der Metallurgie.* — Zu S. 333, Schluß des dritten Absatzes. — Ist Bestandteil einer sehr zähen und harten Al-Ag-Legierung für Kolben, Cylinderköpfe usw. R. Esnault-Pelterie (*D. R.-P.* 230095 (1909); *C.-B.* **1911** I, 443).

Auf S. 333 ist vor den letzten Absatz einzufügen:

a[1]) *In der Thonindustrie.* — [Hierzu auch der Schlußsatz von Abschnitt a) auf S. 333.] — Chromeisenstein als feuerfestes Material. M. Simonis (*St. u. Eisen* **28**, 334; *C.-B.* **1908** I, 1431). Einbinden von Cr-Erzen mit einer organische Stoffe enthaltenden Bindemasse zur Herst. hoch feuerfester Körper, gekennzeichnet durch Zusatz von CrO_3 zur Bindemasse. R. Tripmacher (*D. R.-P.* 230033 (1909); *C.-B.* **1911** I, 444). Cr_2O_3 zur Herst. hydratwasserhaltiger Bindemittel mittels des Dämpfverfahrens. Zementfabrik Steinschal Max Reiche (*D. R.-P.* 205083 (1907); *C.-B.* **1909** I, 611). Einw. von Cr_2O_3-Zusatz auf Bleiglasur. F. Kraze u. A. Popow (*Sprechsaal* **44**, 278; *C.-B.* **1911** II, 106).

b) *In der Mineralgerberei.* — Zum Schluß von S. 333. — Chromgerbverfahren. Lederfabrik Hirschberg vorm. Heinrich Knoch u. Co. (*D. R.-P.* 201206 (1905); 229030 (1906); *C.-B.* **1911** I, 108). Einw. des Lichts im Chromgerbprozeß. B. Kohnstein (*Chem.-Techn. Mitt. d. Vers.-Anstt. an der Staatsgewerbeschule Wien* XVII; *Collegium* **1911**, 291; *C.-B.* **1911** II, 1000). Unters. von Chromleder; auch in Bezug auf etwaige gesundheitliche Nachteile von Schuhen daraus. H. Strunk (*Veröffentl. a. d. Gebiete des Militärsanitätswes.*, Heft **45**; *Arbb. a. d. hyg.-chem. Untersuchungsstellen* **5**, 53; *C.-B.* **1911** I, 1465).

c) *Für Beizen.* — Zu S. 334, Ende des ersten Absatzes. — Zur Verarbeitung und Verwertung farbstoffhaltiger Cr-Rückstände macht man sie mit konz. Säuren wasserlöslich und färbt die Farbstoffe unter Zusatz von Kohlenhydraten oder mehrwertigen Alkoholen im sauren, neutralen oder alkal. Bade aus. [Geeignete Farbstoffrückstände im Original.] J. Hertkorn (*D. R.-P.* 228294 (1910); *C.-B.* **1910** II, 1576). Chromhaltige Rückstände der Teer- und Pflanzenfarbstoffindustrie werden zur Gewinnung des Cr mit einer starken Mineral- oder organischen Säure (z. B. H_2SO_4) behandelt. Der dadurch frei gewordene Farbstoff wird durch ein geeignetes Metallsalz, das sich gleichzeitig mit den gelöstes Cr-Verbb. zu Chromalaun oder Chrombeizen umsetzt, abgeschieden. J. Hertkorn (*D. R.-P.* 222639 (1908); *C.-B.* **1910** II, 258).

d) *Für Mineralfarbstoffe.* — Zu S. 334, Z. 12 v. u. — Elektrolytische Darst. von Chromgelb. M. Perkin (*The Oil and Colour Trades J.* **39**, 457; *Farben-Ztg.* **16**, 1938; *C.-B.* **1911** II, 809).

e) *Anwendungen, die sich auf die Oxydationsfähigkeit von Chromverbindungen gründen.* — In diesen Abschnitt ist auf S. 335 unter den angegebenen Nummern einzufügen:

4. Chromalaun zur Herst. von *Blitz-* und *Zeitlichtpulvermischungen.* Geka-Werke, Dr. G. Krebs (*D. R.-P.* 205499 (1904); *C.-B.* **1909** I, 610).

6. *In Chromsäureelementen.* — Bichromate in galvanischen Zweiflüssigkeitselementen mit Kohlendiaphragma. Schleenbäcker (*D. R.-P.* 214270 (1908); *C.-B.* **1909** II, 1099).

7. Als *Antiseptikum.* — Anwendung von Chromsalzen zur Bekämpfung der Pest. P. Koenig (*Chem. Ztg.* **35**, 205; *C.-B.* **1911** I, 998). CrO_3 in kolloider Form enthaltende Präparate werden dargestellt durch Reduktion von Dichromaten in Ggw. von Gummiarten (besonders von Gummi arabicum). Aus den so erhaltenen Lsgg. gewinnt man feste Prodd. durch Eindunsten oder Fällen mit indifferenten in W. l. Fällungsmitteln, wie Alkohol. Chemische Fabrik von Heyden A.-G. (*D. R.-P.* 227491 (1909); *C.-B.* **1910** II, 1420).

8. *In der Photographie.* — Man erhält bei der Tonung von AgBr-Abzügen mit $K_2Cr_2O_7$ und HCl grünliche Thöne. W. F. A. Ermen u. Chas. W. Gamble (*J. Soc. Chem. Ind.* **30**, 657; *C.-B.* **1911** II, 402). Chromatgelatine in der Photographie. L. Jacobsohn (*D. R.-P.* 213772 (1908); *C.-B.* **1909** II, 1399).

Auf S. 335 lies unter f):

f) *In der Beleuchtungstechnik.* — Dann ergänze zu S. 335. — Herst. von Glühfäden. Wolfram-Lampen A.-G. (*D. R.-P.* 200300 (1905); 209349 (1908); *C.-B.* **1908** II, 361; **1909** I, 1622). Über die Peptisation des koagulierten Kolloids von Cr zu diesem Zwecke vgl. bei Wolfram. Überführung in den kolloiden Zustand wie bei Titan [S. 1210]. — Durch einen geringen Zusatz von Chromcarbid zu einer Bogenlampenelektrode aus Titancarbid wird die Lebensdauer der Elektroden ohne Verringerung der Leuchtkraft vergrößert. Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft (*D. R.-P.* 231231 (1910); *C.-B.* **1911** I, 697).

Auf S. 335 ist hinter Abschnitt f) einzufügen:

f[1]) *Für verschiedene technische Zwecke.* — Zur Herst. eines Imprägniermittels für Holz, Papier, Pappe u. dergl. behandelt man die wss. Lsgg. oder Emulsionen von CrO_3 mit so viel NH_3, daß auch ein etwa sich bildender Nd. im Überschuß des NH_3 wieder gelöst wird. Chem. Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger (*D. R.-P.* 232380 (1908); *C.-B.* **1911** I, 1095). —

$K_2Cr_2O_7$-Lsg. als Filter für Lichtdurchgang. R. A. Houstoun (*Proc. Roy. Soc.* [A] **85**, 275; *C.-B.* **1911** II, 744). — Cr als Radiator für Röntgenstrahlen. Ch. A. Sadler u. A. J. Steven (*Phil. Mag.* [6] **21**, 659; *C.-B.* **1911** II, 182); R. Whiddington (*Proc. Cambridge Phil. Soc.* **16**, 150; *Proc. Roy. Soc.* [A] **85**, 323; *Rad.* **8**, 286; *C.-B.* **1911** II, 1097).

K. Analytisches. — In die einzelnen Abschnitte auf S. 336 bis S. 341 ist an den entsprechenden Stellen einzufügen:

I. *Nachweis.* a) *In Chromo- und Chromisalzen.* — Das sauer reagierende Dinatriumsalz der 1.8-Dioxynaphtalin-2.6-disulfosäure in wss. Lsg. gibt starke haltbare hell kirschrote bis dunkelrotviolette, dann und wann auch braune Färbungen. Auch zur colorimetrischen Best. geeignet. Äußerste Empfindlichkeit: 0.000 000 8 g Cr in 10 ccm, Best. von 0.000 001 6 g Cr ab möglich. P. Koenig (*Chem. Ztg.* **35**, 277; *C.-B.* **1911** I, 1654). — Nachweis als Perchromsäure mit H_2O_2. Karslake (*J. Am. Chem. Soc.* **31**, 250; *C.-B.* **1909** I, 1042). Mit Na_2O_2. Calhane (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 770; *C.-B.* **1908** II, 198). — Nachweis von Spuren von Chromylchlorid. H. S. Fry (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 701). — Nachweis neben Mangan. Karslake (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 905; *C.-B.* **1908** II, 349). — Im Gang der qualitativen Analyse. Pozzi-Escot (*Ann. chim. anal. appl.* **13**, 333; *C.-B.* **1908** II, 1380). — In Vergiftungsfällen. Lander u. Winter (*Analyst* **33**, (1908) 450; *C.-B.* **1909** I, 406).

b) *In Chromaten.* — $K_2Cr_2O_7$ färbt in Spuren in H_2SO_4-saurer Lsg. sehr verd. wss. Lsg. des Pyrogalloläthers gelb oder rot. Die Grenze der Rk. liegt bei 0.001 bis 0.002 mg CrO_3 in 5 ccm. J. Meyerfeld (*Chem. Ztg.* **34**, 948; *C.-B.* **1910** II, 1166).

II. *Bestimmung.* 1. *Gewichtsanalytisch.* a) Als Cr_2O_3. — Nach vorangegangener Fällung mit Ammoniumnitrit. Schirm (*Chem. Ztg.* **33**, 877; *C.-B.* **1909** II, 1009). — Fällung mit Anilin. Schoeller und Schrauth (*Chem. Ztg.* **33**, (1909) 1237; *C.-B.* **1910** I, 683). — Die Fällung als basisches Formiat gelingt nur in Ggw. von Fe. [Näheres im Original.] O. F. Tower (*J. Am. Chem. Soc.* **32**, 953; *C.-B.* **1910** II, 997). Anwesenheit von Cr bei der H_2SO_4-Best. nach dem Benzidinverfahren. G. v. Knorre (*Chem. Ztg.* **34**, (1910) 405).

c) Bestimmung als Silberchromat: Gooch und Weed (*Z. anorg. Chem.* **59**, 94; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **26**, 85; *C.-B.* **1908** II, 905).

2. *Maßanalytisch.* — Mit Titansesquisulfat. S. B. Jatar (*J. Soc. Chem. Ind.* **27**, 673; *C.-B.* **1908** II, 727). — Jodometrisch. Muller (*Bull. soc. chim.* [4] **3**, (1908) 1133; *C.-B.* **1909** I, 217). Neben Vanadinsäure. Edgar (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **26**, 333; **27**, 174; *Z. anorg. Chem.* **61**, 280; **62**, 344; *C.-B.* **1908** II, 2037; **1909** I, 945; **1909** II, 561). — Mit $K_3Fe(CN)_6$, Bollenbach u. Luchmann (*Z. anorg. Chem.* **60**, (1908) 446; *C.-B.* **1909** I, 467); H. E. Palmer (*Z. anorg. Chem.* **67**, 448; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **30**, 141; *C.-B.* **1910** II, 914, 915). — Neben Kupfer und Eisen. Hibbert (*J. Soc. Chem. Ind.* **28**, 190; *C.-B.* **1909** I, 2018). — Indirekte titrimetrische Best. Bacovescu u. Vlahuta (*Ber.* **42**, 2638; *C.-B.* **1909** II, 863; *Bul. Soc. de ştiinţe din Bucareşti* **18**, 175; *C.-B.* **1910** I, 766).

5. *Kolorimetrisch.* — Mit dem Dinatriumsalz der 1.8-Dioxynaphtalin-2.6-disulfosäure. Von 0.000 001 6 g Cr ab möglich. Koenig.

6. *Besondere Fälle.* — Einige jodometrische Bestt. des Sauerstoffs in Chromsäure. Casolari (*Gazz. chim. ital.* **39** I, 589; *C.-B.* **1909** II, 864).

III. *Trennung.* — *Von Aluminium.* Tcharviani u. Wunder (*Ann. chim. anal. appl.* **16**, 1; *C.-B.* **1911** I, 842).

Von Cadmium. — Elektrolytisch. Holmes (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 1865; *C.-B.* **1909** I, 687).

Von Eisen. — R. Fresenius (*Z. anal. Chem.* **50**, 35; *C.-B.* **1911** I, 1157). Tcharviani u. Wunder.

Von Mangan. — Falco (*Arch. Pharm.* **247**, 431; *C.-B.* **1909** II, 2097). Schoeller und Schrauth (*Chem. Ztg.* **33**, (1909) 1237; *C.-B.* **1910** I, 683). M. Salinger (*Chem. Ztg.* **34**, 877; *C.-B.* **1910** II, 837). Elektrolytisch. J. Köster (*Z. Elektrochem.* **17**, 57; *C.-B.* **1911** I, 589).

Von Nickel. — Elektrolytisch. J. H. Buckminster u. E. F. Smith (*J. Am. Chem. Soc.* **32**, (1910) 1471; *C.-B.* **1911** I, 37).

Von Vanadin. — W. Trautmann (*St. u. Eisen* **30**, 1802; *C.-B.* **1910** II, 1948). Palmer.

Von Wolfram. — G. v. Knorre (*Z. anal. Chem.* **47**, 337; *C.-B.* **1908** II, 829).

Trennung bei gleichzeitiger Anwesenheit mehrerer Metalle der Ammoniumsulfidgruppe. — Trennung von Fe, Al, Zn. Pozzi-Escot (*Bull. soc. chim.* [4] **5**, 558; *C.-B.* **1909**

II, 65). Qualitative und quantitative Trennung von den übrigen Metallbasen. Pozzi-Escot (*Bull. soc. chim. Belg.* **22**, 327; *C.-B.* **1908** II, 1125).

IV. *Spezielle Methoden.* a) *Chromhaltige Mineralien und Legierungen.* — In Chromeisenstein. O. Nydegger (*Z. angew. Chem.* **24**, 1163; *C.-B.* **1911** II, 391). — In Eisen und Stahl. Svensson (*St. u. Eisen* **28**, 853; *C.-B.* **1908** II, 727). Hinrichsen u. Wolter (*Z. anorg. Chem.* **59**, (1908) 183). Campbell u. Arthur (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 1160; *C.-B.* **1908** II, 983). Blair (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 1229; *C.-B.* **1908** II, 1292). Zinberg (*St. u. Eisen* **28**, (1908) 1819; *C.-B.* **1909** I, 318). Fischer (*St. u. Eisen* **29**, 248; *C.-B.* **1909** I, 1115). — J. Pepin Lehalleur (*Monit. scient.* [4] **23**, I, 263; *C.-B.* **1909** I, 1505). Hinrichsen u. Dieckmann (*St. u. Eisen* **29**, 1276; *C.-B.* **1909** II, 2039). Siebenschuh (*St. u. Eisen* **29**, 1692; *C.-B.* **1909** II, 2097). Muller (*Bull. soc. chim.* [4] **5**, (1909) 1133; *C.-B.* **1910** I, 568). V. Staneck (*Chem. Ztg.* **35**, 308; *C.-B.* **1911** I, 1248). Best. des W bei Ggw. von Cr und Trennung des W vom Cr in Stahl. von Knorre (*Z. anal. Chem.* **47**, 337; *St. u. Eisen* **28**, 984; *C.-B.* **1908** II, 829). Analyse von Chromwolframstahl. F. W. Hinrichsen u. Th. Dieckmann (*Mitt. Materialpr.-Amt* **28**, 229; *C.-B.* **1910** II, 596). H. Wdowiszewski (*Chem. Ztg.* **34**, (1910) 1365; *C.-B.* **1911** I, 426). Trennung von Vanadin, Molybdän, Nickel in den Spezialstahlen. Pozzi-Escot (*Compt. rend.* **149**, (1909) 1131; *Ann. chim. anal. appl.* **15**, 7; *C.-B.* **1910** I, 571, 867). Best. im Ferrovanadin. W. Trautmann (*St. u. Eisen* **30**, 1802; *C.-B.* **1910** II, 1947).

b) *Chromfarbstoffe.* — Analyse eines Gemischs von $BaSO_4$, SiO_2, $PbCrO_4$, PbO, Fe_2O_3, ZnO, $CaSO_4$, $CaCO_3$. E. F. Scherubel u. E. S. Wood (*J. Ind. Eng. Chem.* **2**, (1910) 482; *C.-B.* **1911** I, 1163).

Auf S. 341 ist hinter Z. 9 v. o. einzufügen:

e) In *Gerbereiprodukten.* — Best. in Einbadchrombrühen mittels Colorimeters. Wood u. Law (*J. Soc. Chem. Ind.* **28**, 398; *C.-B.* **1910** I, 1895). Analyse des Chromleders. W. Fahrion (*Collegium* **1911**, 205, 310; *C.-B.* **1911** II, 399, 1068). G. Grasser (*Collegium* **1911**, 247; *C.-B.* **1911** II, 1068).

Chrom und Sauerstoff.

C. Cr_2O_3. *Chromioxyd, Chromoxyd.* a) *Wasserfreies.* 1. *Darstellung.* α) *Des amorphen.* — Zu S. 343, Z. 3 v. u., Darst. (4). — Es entwickeln sich N, Ramon de Luna, und Stickoxyde. G. B. Frankforter, V. H. Roehrich u. E. V. Manuel (*J. Am. Chem. Soc.* **32**, 178; *C.-B.* **1910** I, 998). [S. a. $(NH_4)_2Cr_2O_7$ und $K_2Cr_2O_7$.]

γ) *Direkte Darstellung des kristallisierten.* — Zu S. 344, Z. 3 v. u. — 10. Ganz reines Cr_2O_3 wird folgendermaßen erhalten: Man glüht Chromitit mit CaO und Alkalikarbonaten, laugt mit h. W. aus, filtriert, leitet in die klare Lsg. H_2S ein, saugt den reinen grünen Nd. ab, wäscht mit W., bis sämtliche Alkali- und Erdalkali-Salze entfernt sind, trocknet bei 100°, glüht gelinde, später stärker über einem Bunsen-Brenner und schließlich noch 10 bis 15 Minuten über einem Gebläse. Jovitschitsch (*Monatsh.* **30**, 47; *C.-B.* **1909** I, 905.)

2. *Physikalische Eigenschaften.* — Zu S. 345, Z. 6 v. o. — Nach (10) unter γ) braune Kristalle. Jovitschitsch.

Zu S. 345, Z. 5 des zweiten Absatzes. — Bildungswärme aus Cr und O für das amorphe 243800 cal., für das krist. 267800 cal. Mixter (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **26**, 125; *C.-B.* **1908** II, 1670).

Zu S. 345, Z. 8 des zweiten Absatzes. — Flammenspektrum des Cr_2O_3: Dufour (*Compt. rend.* **148**, 1594; *C.-B.* **1909** II, 333; *Rad.* **6**, 298; *C.-B.* **1909** II, 2060).

Zu S. 345, Z. 10 des zweiten Absatzes. — Das Farbenspiel des Alexandrits (Varietät des Chrysoberylls) wird durch einen geringen Gehalt an Chromioxyd hervorgerufen, das zum Teil in kolloider fester Lsg., zum Teil als isomorphe Beimengung (Cr_2O_3 oder Chromit) vorhanden ist. Die analoge Eigenschaft des synthetischen Alexandrits (Substrat Korund) ist auf dieselbe Ursache zurückzuführen. O. Hauser (*Z. angew. Chem.* **23**, 1464; *C.-B.* **1910** II, 830).

3. *Chemisches Verhalten.* — Zu S. 345, Z. 3 des dritten Absatzes. — Von der nach (10) unter γ) dargestellten Verb. lösten sich bei 10-stündigem Digerieren

mit rauchender, später konz. HNO_3 [Genaueres im Original] einmal 2.85 g bis auf einen Rest von 0.265 g, ein zweites Mal 0.815 g bis auf einen Rest von 0.043 g. Jovitschitsch.

Zu S. 345, Z. 2 v. u. — Die Einw. von Kohle [s. a. S. 1321; Apparatur im Original] (Cr_2O_3 von Merck, extra rein) findet bei 1180° bzw. 1185° bzw. 1195° statt. Das Prod. enthält kleine Kügelchen von metallischem Aussehen. Quantitative Reduktion wird nicht erreicht. Die M. braust mit k. verd. HCl stark, der entwickelte H riecht nach Kohlenwasserstoffen. [Druck-Temp.-Kurve beim Erhöhen der Temp. auf etwa 1230° im Original; ebenso Einw. verschiedener Arten von Kohle.] H. C. Greenwood (*J. Chem. Soc.* **93**, (1908) 1488).

Zu S. 346, Z. 4 v. o. — Si reduziert bei hoher Temp. B. Neumann (*St. u. Eisen* **28**, 356; *Z. Elektrochem.* **14**, 169; *C.-B.* **1908** I, 1501, 1669). [Näheres bei Darst. des Cr (S. 1321).]

Zu S. 346, Z. 7 v. o. — Wird reduziert durch die Rk.-Temp., die bei der Zündung eines Gemisches von Baryumperoxyd mit Silicium entsteht. Askenasy u. Ponnaz (*Z. Elektrochem.* **14**, (1908) 810; *C.-B.* **1909** I, 259).

Zu S. 346, Z. 8 v. o. — SO_2 reduziert selbst bei mehrstündigem heftigem Glühen nicht. O oxydiert nicht, selbst nicht bei 1220° im Platinschiffchen; im Porzellanschiffchen bildet sich durch 24stündiges Glühen bis 570° wenig Chromat. Zwischen Cr_2O_3, einem höheren Oxyd und O besteht unterhalb 1 Atm. bei Rotglut kein Gleichgewicht mit meßbaren Drucken. L. u. P. Wöhler (*Z. physik. Chem.* **62**, 440; *C.-B.* **1908** I, 2081).

Zu S. 346, Z. 31 v. o. — Cr_2O_3 ist bei 1000° gegen CO beständig. [Vgl. a. Einw. von CO auf Cr (S. 1323).] Charpy (*Compt. rend.* **148**, 560; *C.-B.* **1909** I, 1226). — Durch Einw. von CCl_4-Dämpfen bei 580° bildet sich $CrCl_3$. Die Rk. bietet eine brauchbare Darst.-Methode für dieses. Camboulives (*Compt. rend.* **150**, 175; *C.-B.* **1910** I, 989).

Zu S. 346, Z. 7 v. u. im ersten Absatz. — Die Einw. von S_2Cl_2 beginnt über 400°, aber unter Rotglut. F. Bourion (*Ann. Chim. Phys.* [8] **21**, (1910) 56). [S. a. $CrCl_3$]. $SOCl_2$ greift unterhalb 400° an, unter völliger B. von $CrCl_3$ bei Temp.-Erhöhung. G. Darzens u. F. Bourion (*Compt. rend.* **153**, (1911) 271).

Zu S. 346, Ende des ersten Absatzes. — Die Löslichkeit (Cr_2O_3 aus Ammoniumchromat) in Steingutglasuren (Blei- und Sodakalkglasuren von der üblichen Zus.) ist selten größer als 1% Cr_2O_3. [Vgl. die weiteren Angaben über den Einfluß verschiedener Metalloxyde auf die Löslichkeit, die fast ausschließlich technischer Art sind, im Original.] Ramsden (*Trans. Engl. Ceramic Soc.* **7**, 21; *Sprechsaal* **42**, 743; *C.-B.* **1910** I, 580).

b) *Wasserhaltige. Chromihydroxyde.* 1. *Darstellung.* — Zu S. 347, Ende des ersten Absatzes. — 9ª. Ersetzt man $K_2Cr_2O_7$ durch $(NH_4)_2Cr_2O_7$ und befreit durch wiederholtes Schlämmen mit wasserfreiem Ae. von überschüssigem B_2O_3, so erhält man reines *Guignets Grün* [s. a. weiter unten] von der Formel $Cr_4O_3(OH)_6 = 2Cr_2O_3{,}3H_2O$. L. Wöhler u. W. Becker (*Z. angew. Chem.* **21**, 1600; *C.-B.* **1908** II, 646 [1]). — 10. Erhitzen von $K_2Cr_2O_7$ mit NH_4Cl [vgl. a. unter Cr und K] bei 288° bis 290° und Auslaugen des Rückstandes mit W. gibt grünlichschwarz schillernde Flitter von $Cr_2O_3{,}2H_2O$. Frankforter, Roehrich u. Manuel (*J. Am. Chem. Soc.* **32**, 178; *C.-B.* **1910** I, 997). — 11. Durch Elektrolyse von neutraler $CrCl_3$-Lsg. entsteht an der Kathode Cr_2O_3, H_2O. J. Férée (*Bull. soc. chim.* [3] **25**, (1901) 620, 622). Dies konnte bestätigt werden. J. Voisin (*Rev. Mét.* **7**, (1910) 1142). Eine gesättigte Lsg. von Chromihydroxyd in HFl gibt mit $D_{qdm} = 2$ bis 20 Amp. (12 Volt) an der Kathode einen ziemlich reichlichen grünen Nd., der nach dem Trocknen über

H_2SO_4 bei Rotglut 46% (Mittel aus 2 Bestt.) Rückstand zeigt; der Gehalt an Cr_2O_3 nähert sich also $Cr_2O_3,9H_2O$. Voisin (a. a. O., 1146).

2. *Wassergehalt und Modifikationen des Chromihydroxyds.* — Zu S. 348, Z. 1 v. o. — Das durch NaOH aus der Lsg. von $CrCl_3,6H_2O$ fallende unl. graugrüne Chromihydroxyd hat Konstitutionswasser, dessen Menge wahrscheinlich $Cr(H_2O)_3(OH)_3$ entspricht. N. Bjerrum (*Z. physik. Chem.* **73**, 724; *C.-B.* **1910** II, 867).

Zu S. 348, Ende des ersten Absatzes. — Das Bor in *Guignets Grün* ist als basisches Chromborat vorhanden und ohne Einfluß auf die Farbe. Reines $Cr_4O_3(OH)_6$ wird nach (9a) erhalten. *Die grüne und die graue Modifikation* sind durch Hydratisomerie unterschieden. L. Wöhler u. W. Becker(1). Die grüne entsteht aus der grauen durch Kondensation mehrerer Moleküle unter Verlust von H_2O. A. Eibner u. O. Hue (*Farbenztg.* **15**, (1910) 2106, 2157, 2213, 2268, 2319). Für erstere Annahme spricht die wesentlich höhere Wasserdampftension von Guignets Grün und die Überführbarkeit der grauen in die grüne Modifikation durch Erhitzen unter W. auf 250°. (Der Umwandlungspunkt konnte nicht genau festgelegt werden, da noch bei 180° grauviolettes Chromihydroxyd in das brillantgrüne übergeht, während der umgekehrte Verlauf weder bei 200stündigem Erhitzen von reinem Guignets Grün auf 180° und 150°, noch bei 15tägigem Erhitzen unter W. auf 95° eintritt.) Die graue Modifikation ist die unbeständigere metastabile Stufe, die unter den besonderen Umständen der Hydrolyse schon bei 100°, sonst erst bei höherer Temp. in die wasserärmere stabilere übergeht. Die Geschwindigkeit der Rückverwandlung unter 100° ist unmeßbar klein. L. Wöhler u. W. Becker(1). Guignets Grün geht durch Erwärmen mit konz. H_2SO_4 und Eingießen in W. in grauviolettes oder graugrünes Chromihydroxyd (infolge Isomerisation unter Hydratisierung) über. Eibner u. Hue. Es ist so eher eine Dehydratisierung zu erwarten. L. Wöhler u. W. Becker (*Z. angew. Chem.* **24**, 484; *C.-B.* **1911** I, 1463 [2]). Mittlere D. für Guignets Grün (mit 15% H_2O) 2.9, von graugrünem Chromihydroxyd (mit 14.5% H_2O) wenig über 2.9. Wöhler u. Becker(2). Noch feuchtes Guignets Grün ist unl. in verd. und konz. HNO_3 und HCl, grauviolettes Chromihydroxyd (nach dem Fällen bei Siedhitze $2^1/_2$ Stunden mit W. gekocht) leicht und völlig löslich. Wöhler u. Becker (1). Das von Eibner u. Hue angenommene Hydroxyd $Cr_4O(OH)_{10}$ kann existieren, aber ein über die Formel $Cr_4O_3(OH)_6$ gehender Gehalt an W. ist ohne Einfluß auf Aussehen und Eigenschaften von Guignets Grün. Wöhler u. Becker(2).

Zu S. 349, Ende des ersten Absatzes. — Wird NaOH zur Lsg. von $CrCl_3,6H_2O$ gegeben, so bildet sich das Kation $Cr(H_2O)_5OH^{\cdot\cdot}$ in größerer Menge als bei der Hydrolyse von normalen violetten Chromisalzen. Durch mehr als 1 Mol. NaOH auf 1 Mol. $CrCl_3,6H_2O$ fällt ein Chromihydroxyd, das mit Säure sogleich Hexaquochromisalz zurückbildet. Graugrünes offenbar basisches Chromihydroxyd $Cr(OH)_3,3H_2O$ kann nur durch Fällen mit Basen erhalten werden. N. Bjerrum (*Z. physik. Chem.* **73**, 724; *C.-B.* **1910** II, 867). — Beim Erhitzen von $(NH_4)_2Cr_2O_7$ unter Ausschluß des Luftsauerstoffs entsteht H_2CrO_4 als grünlichschwarzes Pulver. Spaltet bei 400° unter Verglimmen W. ab. Beständig gegen sd. W. und wss. KOH. Wird durch h. HCl nur langsam angegriffen ohne Entw. von Chlor. Hooton (*Proc. Chem. Soc.* **24**, 27; *C.-B.* **1908** II, 146).

3. *Weitere Eigenschaften.* — Zu S. 350, Ende von Abschnitt b, 3). — Von den geringsten Spuren Fe befreites ausgewaschenes Chromihydroxyd gibt mit einer 4%ig. Lsg. von HSCN eine violettrote Lsg.; Hydrolyse findet offenbar nicht statt, und mit Oxalsäure usw. wird die Lsg. nicht entfärbt. Es entsteht wahrscheinlich ein Chromoperoxyrhodanid. C. Bongiovanni (*Boll. Chim. Pharm.* **49**, 789; *C.-B.* **1910** II, 1890).

Gef. in zwei Proben 19.2 und 21.6% H_2O (ber. für $Cr_2O_3,2H_2O$ 19.15). Frankforter, Roehrich u. Manuel.

c) *Chromisalze.* 2. *Grüne und violette Chromisalze.* — Zu S. 350, Z. 4 des letzten Absatzes. — Lsgg., die das Cr_2O_3 teils in echter, teils in kolloider Lsg. enthalten, erscheinen in künstlichem Licht rötlich, im Tageslicht grün. O. Hauser (*Z. angew. Chem.* **23**, 1464; *C.-B.* **1910** II, 830).

Zu S. 350, Z. 2 v. u. — Grüne Chromalaun-Lsg. wandelt sich im zugeschm. Gefäß langsamer in violette um als im offenen. Umgekehrt wird eine violette Lsg. bei langem Stehen (5 bis 6 Monate) in Zimmertemp. grün; das Grün ist aber eine Mischfarbe. Beide Lsgg. streben also wohl einem bestimmten Gleichgewichte zu. Die Umwandlungsgeschwindigkeit der grünen in die violette Lsg. ist größer

als die der violetten in die grüne. Fr. Schmiedt (*Beiträge zur elektrolyt. Oxydation des Cr, Dissert., Berlin* [Technische Hochschule] **1909**, 52).

Zu S. 351, Z. 10 des zweiten Absatzes. — Die Verminderung des Vol. bei Umwandlung von grüner Chromalaun-Lsg. in violette wird mit der Zeit recht groß, sodaß eine dünnwandige zugeschm. Glaskugel nach einem Monat eingedrückt wird. Umwandlung wohl: $[Cr_4O(SO_4)_4]SO_4 + H_2SO_4 \rightarrow 2Cr_2(SO_4)_3 + H_2O$. Schmiedt.

Zu S. 351, Z. 18 des zweiten Absatzes. — Bei den Verdd. 512 und 1024 ist aber die aeq. Leitfähigkeit der violetten Lsg. größer als die der grünen. Schmiedt.

3. *Chemisches Verhalten.* — Zu S. 354, Z. 5 v. o. — Cr ist in seinen normalen Salzen eine etwas schwächere Base als Aluminium. H. G. Denham (*Z. anorg. Chem.* **57**, 361; *C.-B.* **1908** I, 1669).

Zu S. 355, Z. 3 v. u. im ersten Absatz. — m-Nitrobenzoesäure fällt Kaliumchromisulfat-Lsg. nicht. A. C. Neish (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 787).

Zu S. 356, Ende des ersten Absatzes. — Die Oxydationsgeschwindigkeit des Fe wird durch $CrCl_3$ stark verzögert, wenn die Lsg. nicht stark sauer ist. Die hemmende Wrkg. der Cr'''-Ionen überwiegt also die sonst beschleunigende der Cl'-Ionen. Zusatz von $FeCl_3$ hebt die Wrkg. auf. Die Schutzwrkg. der Cr'''-Ionen auf Fe beruht vielleicht auf der B. eines Cr-Überzugs. P. Rohland (*Z. Elektrochem.* **15**, (1909) 865; *C.-B.* **1910** I, 85).

e) *Kolloides Chromioxyd.* — Zu S. 356, Z. 6 v. u. — Eine rote kolloide Lsg. wird erhalten: 1. Durch Dialyse einer wss. Chromiacetat-Lsg. — 2. Durch Destillieren derselben Lsg. mit Wasserdampf, bis sich in der Lsg. ein grüner Nd. bildet. Zum Rückstand wird k. W. hinzugefügt und nach einiger Zeit filtriert. — Beide Lsgg. im durchfallenden Licht klar und braunrot, im auffallenden Licht schmutziggrün. Elektropositiv. Bei der Lsg. nach (1) entfernt sich bei Wrkg. eines Stromes von 65 Volt die rote Farbe ziemlich schnell von der Anode; die Fl. in ihrer Nähe bleibt aber lila. Die Lsg. enthielt etwa 1.384 g Cr_2O_3 im Liter. Nach (2) beim Durchleiten des Stromes Koagulation und Ausscheidung grüner Flocken (20 Volt). Beide Sole sehr unempfindlich gegen Elektrolyte. Durch 20%ige Lsgg. von $MgSO_4$, $BaCl_2$, Na_2CO_3, KCN, KSCN, $KMnO_4$, H_2SO_4, HCl, HNO_3, NaOH, $(NH_4)_2CO_3$ und $(NH_4)_2(CO_2)_2$ koaguliert. Die Säuren lösen mit grüner Farbe. Woudstra (*Chem. Weekbl.* **6**, 375; *Z. Chem. Ind. Koll.* **5**, 33; *C.-B.* **1909** II, 584).

Zu S. 357, Z. 1 v. o. — Vor „Fischer“ ist einzufügen: H. W. Fischer u. W. Herz (*Z. anorg. Chem.* **31**, (1902) 352).

Zu S. 357, Ende des ersten Absatzes. — Auch in $CrCl_3$-Lsg. [s. dieses (S. 1343)] geht $Cr(OH)_3$ teilweise kolloid. H. W. Fischer.

D. *Chromichromate.* — Gleich hier hinter ist auf S. 357, Z. 1 des zweiten Absatzes einzufügen:

D[1]. *Allgemeines.* — Durch Hitze gehen CrO_3 und CrO_2Cl_2 in intermediäre Oxyde über, die je nach den Vers.-Bedingungen magnetisch sind oder nicht. Erhitzt man CrO_3 bis auf 330°, so zers. es sich plötzlich unter Verlust von O und starker Erwärmung, die um so beträchtlicher ist, je schneller erhitzt wird. Es bildet sich eine schwarze M., die bei längerem Erhitzen weiter O verliert und schließlich in Cr_2O_3 übergeht. — Die Zus. der Prodd. schwankt von einem Vers. zum anderen, die Menge, die sie beim Glühen verlieren, zwischen 13.2% und 18.2%. Zur Erzielung magnetischer Oxyde ist es notwendig, daß die Temp. der M. während der Rk. mindestens auf 500° bis 510° steigt. Die unterhalb dieser Temp. entstandenen Oxyde sind nur außerordentlich wenig magnetisch. Die Best. des Verlustes an O (I.), der Rk.-Temp. (II.) und des spez. Magnetismus $K \times 10^{-6}$ (III.) ergaben:

I.	II.	III.
16.7	510—515°	1800
14.1	505—510°	6800
13.8	515—520°	6450
13.2	500—510°	6600

Das Maximum an Magnetismus entspricht also einem Verlust von 13.3% bis 14.1% O (ber. für $Cr_2O_3,2CrO_3$ 13.6). Ebenfalls $Cr_2O_3,2CrO_3$, aber unterhalb 485° dargestellt, zeigt einen spez. Magnetismus von nur 97. — Das durch Zers. von CrO_2Cl_2 entstehende Oxyd wird etwa dreimal stärker magnetisch sein als die vorhergehende Verb. Es besitzt ein kristallinisches Aussehen und verliert beim Glühen nicht mehr als 3.5% bis 4% Sauerstoff. Shukoff (*Compt. rend.* **146**, (1908) 1396; *J. russ. phys. Ges.* **41**, (1909) 302; *C.-B.* **1908** II, 486; **1909** I, 1851).

D². *Einzelne Verbindungen.* a) Cr_5O_9. *Bzw.* $2Cr_2O_3,CrO_3$. α) *Wasserfrei.* — Zum zweiten Absatz auf S. 357, Darst. (1). — [Vgl. dazu unter A.]

c) Cr_3O_6 (*bzw.* Cr_2O_3,CrO_3) *und* CrO_2. α) *Wasserfrei.* — Zu S. 358, Z. 8 v. u. — CrO_2 beginnt sich in der Leere bei etwa 280° zu zersetzen. L. u. P. Wöhler (*Z. physik. Chem.* **62**, 440; *C.-B.* **1908** I, 2081).

β) *Wasserhaltig.* — Auf S. 360 ist hinter den vierten Absatz einzufügen:

8ª. Die Verb. $2CrO_2,H_2O$ entsteht beim vorsichtigen Erhitzen von $(NH_4)_2Cr_2O_7$ an der Luft, wenn die Entzündungstemp. 190° nicht erreicht wird, als Endprod. — Glänzendes schwarzes Pulver. Zerfällt beim starken Erhitzen ohne Erglühen in H_2O, O und Cr_2O_3. Wss. KOH gibt K_2CrO_4 und $Cr(OH)_3$. Sd. HCl entwickelt Chlor. Hooton (*Proc. Chem. Soc.* **24**, 27; *C.-B.* **1908** II, 146).

Auf S. 360 ist vor den letzten Absatz einzufügen:

c¹) Cr_4O_9. *Bzw.* $Cr_2O_3,2CrO_3$. — Man erhitzt am besten CrO_3 im elektrischen Ofen auf 500° bis 510°. [S. a. unter A. auf S. 1330 und a) auf S. 357.] — Der Magnetismus verschwindet beim Erhitzen auf 120° bis 130° und erscheint bei Abkühlung unter diesen Umwandlungspunkt wieder. Shukoff (*J. russ. phys. Ges.* **41**, 302; *C.-B.* **1909** I, 1851).

E. CrO_3. *Chromtrioxyd; Chromsäureanhydrid.* a) *Allgemeines.* — Zu S. 361, Ende des Abschnitts E, a). — Sehr schwache Säure. Existiert nur in Verb. mit Basen. [S. dagegen S. 374.] Wird die Chromsäure aus ihren Verbb. in Freiheit gesetzt, so kondensiert sie sich zu einer Polychromsäure, die in Ggw. von starken Basen in den monomeren Zustand zurückkehrt. Wenn die gelöste Chromsäure bereits eine Polychromsäure ist, so trifft dies für die krist. in noch weit höherem Maße zu. Wyrouboff (*Bull. soc. chim.* [4] **5**, 765; *C.-B.* **1909** II, 1040).

c) *Darstellung.* — Zu S. 362, Z. 22 v. o. — Zur Befreiung von etwas H_2SO_4, die sich in der „reinen Chromsäure" des Handels findet [vgl. S. 322 gegen Ende des zweiten Absatzes] schm. man mehrere Male bei nicht zu hoher Temp. (sonst Zers.). J. Voisin (*Rev. Mét.* **7**, (1910) 1143).

Zu S. 363, Z. 3 v. o. — [Über elektrolytische Oxydation von Chromisulfat-Lsg. zu Chromsäure s. S. 1320.]

d) *Physikalische Eigenschaften.* — Zu S. 363, Z. 18 im zweiten Absatz. — Kristalle färben sich durch Temp.-Erhöhung dunkler, nehmen aber beim Erkalten ihre frühere Farbe wieder an. F. Rinne (*N. Jahrb. Miner.* **1900** I, 171).

Zu S. 363, Z. 5 v. u. im zweiten Absatz. — Schm. bei etwa 196° unter geringer Zers.; die Schmelze läßt sich leicht um 26° unterkühlen. E. Groschuff (*Z. anorg. Chem.* **58**, 102; *C.-B.* **1908** I, 2133). Magnetismus weit geringer als der des Chroms. Pascal (*Compt. rend.* **147**, 742; *C.-B.* **1908** II, 1911). [S. a. S. 1324.]

Zu S. 363, Z. 3 im dritten Absatz. — *Bildungswärme* aus Cr und O + 140000, aus krist. Cr_2O_3 + 12200 cal. Mixter (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **26**, 125; *C.-B.* **1908** II, 1670).

Zu S. 364, Z. 14 v. o. — *Löslichkeit* nach F. Mylius u. R. Funk (*Abh. Phys.-Techn. Reichsanst.* **3**, (1900) 451):

t°	0	15	50	99
% CrO_3 der Lsg.	62.08	62.38	64.55	67.39
Mol. CrO_3 auf 100 Mol. H_2O	29.4	29.8	32.7	37.1

— Die Unters. des Gleichgewichts zwischen CrO_3 und H_2O bei tieferen Tempp. ergibt (p = %-Gehalt der Lsg. an CrO_3, t° = Temp.):

p	0	8	13.9	20.0	28.5	30.2	31.1	34.1	35.4	35.0	38.0	38.7
t°	0.0	—2.0	—5.3	—8.0	—14.0	—16.3	—16.4	—19.0	—19.85	—21.0	—25.0	—27.0

p	39.8	40.8	43.4	44.0	46.0	46.5	46.6	47.5	49.1	51.0	51.0
t°	—26.2	—28.3	—30.7	—31.6	—34.6	—36.3	—37.4	—38.9	—43.0	—48.4	—48.0

p	52.0	52.5	53.0	54.0	54.2	55.0	57.2	66.0	67.4	68.4
t°	—52.0	—54.3	—60.0	—64.0	—66.0	—74.0	—105(?)	+82	+100	+115

Es scheiden sich [Kurve im Original] feste Hydrate nicht aus. Als Bodenkörper liegt stets wasserfreies CrO_3 vor. K. Kremann (*Monatsh.* **32**, (1911) 619).

Molekulargröße in gelöstem Zustande. — Zu S. 365, Ende des zweiten Absatzes. — Die Lsg. enthält nach den Gefrierpunktserniedrigungen [vgl. a. $(NH_4)_2CrO_4$ (S. 1335)] $HCrO_4'$-Ionen. M. S. Sherill (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, (1907) 1641; *C.-B.* **1908** I, 1524). — Nach dem Verhalten zu Hydrazin [s. S. 366] muß man in Lsg. $H_2Cr_2O_7$ oder Cr_2O_7'' annehmen. K. Seubert u. J. Carstens (*Z. anorg. Chem.* **58**, 357; *C.-B.* **1908** I, 605).

e) *Chemisches Verhalten.* — Zu S. 365, Z. 6 im vorletzten Absatz. — Die Zers. beginnt schon unter dem F. (196°), wenn längere Zeit erhitzt wird. Beim Zusammenmischen mit K_2CrO_4 und $K_2Cr_2O_7$ erheblich zersetzt. Groschuff. Die Zers. beginnt bei 190°. Dagegen bildet sich bei 900° aus Cr_2O_3 und K_2SO_4 Chromatosulfat unter Entstehung eines nach beiden Seiten beweglichen Gleichgewichts. Die M. enthält $K_2Cr_2O_7$. Entsprechend ist auch die B. von CrO_3 aus Cr_2O_3 und O jedenfalls endotherm. L. u. P. Wöhler (*Z. physik. Chem.* **62**, 440; *C.-B.* **1908** I, 2081).

Zu S. 365, hinter Z. 11 von Abschnitt e). — Cl in CCl_4-Lsg gibt bei 150°, CCl_4 bei 175° im zugeschm. Rohr CrO_2Cl_2 [s. dieses] und $COCl_2$. A. Michael u. A. Murphy jr. (*Am. Chem. J.* **44**, (1910) 379).

Zu S. 365, Z. 6 v. u. — Praktisch unl. in $POCl_3$. P. Walden (*Z. anorg. Chem.* **68**, 307; *C.-B.* **1910** II, 1860).

Zu S. 365, Z. 4 v. u. — L. in Essigsäureanhydrid [s. a. bei Chromiacetat]. Acetylchlorid in CCl_4-Lsg. gibt beim Erwärmen CrO_2Cl_2 [s. dieses], Acetylbromid jedenfalls CrO_2Br_2 [s. dieses], während Acetyljodid sichtbar nicht wirkt. H. S. Fry (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 698).

Oxydationswirkung von CrO_3 und Chromat. α) *Auf anorganische Substanzen.* — Zu S. 366 unter (4). — Fe ist etwas l. in verd. CrO_3-Lsg; von bestimmter Konz. ab wirkt diese rostschützend. E. Heyn u. O. Bauer (*Mitt. Materialpr.-Amt* **26**, (1907) 1; *C.-B.* **1908** I, 2065).

Auf S. 366 ist hinter (8) einzufügen. — 8ª. Über Einw. auf H_2O_2 vgl. Abschnitt F. auf S. 375 u. 1334.

Zu (12) auf S. 367, Z. 5 v. o. — Die Reduktion durch SO_2 gibt sofort unbeständiges grünes Chromisalz; bei Verlangsamung durch Verminderung der H^+-Konz. beständiges violettes. A. Skrabal (*Z. Elektrochem.* **14**, 529; *C.-B.* **1908** II, 1147).

Zu S. 367, Z. 7 v. o. — 12ª. CrO_3 entwickelt beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4, viel stürmischer als $K_2Cr_2O_7$, O, der aber [vgl. ds. Handb. I, **1**, 36] kein O_3 enthält. A. Wesch (*Über Chromsäurederivate, Dissert., Freiburg* [Offenbach a. M.] **1908** [?], 12).

Zu (16) auf S. 367, Z. 10 v. u. — Die langsam verlaufende Rk. mit As_2O_3 führt zu beständigem violetten Salz [vgl. dagegen oben bei SO_2]. SKRABAL.

Zu (17) auf S. 368, Z. 13 v. o. — Katalytische Wrkg. von Ferrosalzen auf die Rk. zwischen HJ und Chromsäure. Ross A. GORTNER (*J. Phys. Chem.* **12**, (1908) 632; *C.-B.* **1909** I, 61).

β) *Auf organische Substanzen.* — Zu S. 368, Z. 4 v. u. — Kinetik der Folgerkk. bei der Reduktion der Chromsäure durch Oxalsäure. JABLCZYŃSKI (*Z. anorg. Chem.* **60**, 38; *Anz. Akad. Krakau* **1908**, 603; *C.-B.* **1908** II, 1851). Die Reduktion durch Ameisensäure verläuft sehr langsam; sie ist noch nicht beendet nach einstündigem Kochen von 1 Mol. CrO_3 mit 500 Mol. Ameisensäure. G. ULRICH u. TH. SCHMIDT (*Z. physiol. Chem.* **55**, 25; *C.-B.* **1908** I, 2066).

Zu S. 369, Ende des ersten Absatzes. — Quantitative Unters. der photochemischen Rk. zwischen Chinin und Chromsäure: LUTHER u. FORBES (*J. Am. Chem. Soc.* **31**, 770; *C.-B.* **1909** II, 890).

f) *Verbindungen mit Basen. Chromate.* α) *Allgemeines.* — Zu S. 369, Anfang des letzten Absatzes. — NH_4, K, Rb, Cs bilden anhydrische Mono-, Di-, Tri- und Tetrachromate. Von ihnen sind die Mono- und Dichromate l. in W. ohne Zers., Tri- und Tetrachromate werden zersetzt. F. A. H. SCHREINEMAKERS u. D. J. MEIJERINGH (*Chem. Weekbl.* **5**, (1908) 811; *C.-B.* **1909** I, 11).

Zu S. 370, Z. 2 v. o. — Alkal. Lsgg. enthalten nur Monochromate, saure nur Dichromate. Dieses Ergebnis optischer Unterss. stimmt überein mit den Feststellungen von SAND u. KAESTLE (*Z. anorg. Chem.* **52**, (1907) 101) und von SPITALSKI (*Z. anorg. Chem.* **54**, (1907) 265), daß eine Dichromat-Lsg. nur wenig Monochromat enthält, und spricht gegen die von SHERILL angenommene Existenz komplizierter Gleichgewichte in diesen Lsgg. A. HANTZSCH u. R. H. CLARK (*Z. physik. Chem.* **63**, 367; *C.-B.* **1908** II, 1490). [Vgl. S. 373 unten und S. 374 oben, sowie Nachträge.] Rein wss. Lsgg. von gelbem Monochromat enthalten, wie die Unters. der Mol.-Extinktionen ergibt, außer CrO_4 etwas Cr_2O_7; schon mit bloßem Auge bemerkt man einen Stich ins Orangenfarbige, der erst beim Alkalisieren grünlich gelb wird, ebenso wie wss. Dichromat-Lsgg. beim Ansäuern etwas dunkler werden [Zahlen und Kurven im Original]. Alkal. Lsgg. bleiben bei allen Konzz. konstant. Sie enthalten den Komplex CrO_4 selbst bei starker Verd., wenn etwa 20 Mol. Base auf 1 Mol. Salz vorhanden sind. Durch Einw. schwacher Säuren werden Monochromat-Lsgg., schon beim Sättigen mit CO_2, aber nicht durch Borsäure, fast vollständig in Dichromat-Lsgg. überführt. [Zahlen im Original.] A. HANTZSCH (*Z. physik. Chem.* **72**, (1910) 365). Auch in stark konz. Lsg. ist $(NH_4)_2CrO_4$ zum Teil schon zu $(NH_4)_2Cr_2O_7$ hydrolysiert. Eine Lsg., die genau 2 Mol. NH_3 auf 1 Mol. CrO_3 enthält, ist ziemlich stark orange gefärbt, und wird rein gelb erst durch einen ganz beträchtlichen Überschuß an Ammoniak. M. GRÖGER (*Z. anorg. Chem.* **58**, (1908) 413). Dichromat-Lsgg. werden nicht nur zu saurem Monochromat hydrolysiert, sondern auch zum Teil in Trichromat und Monochromat gespalten. Lsgg. von Dichromat in Essigsäure sowie von Chromtrioxyd in W. sind von gleich verd. Dichromat-Lsgg. optisch [Zahlen im Original] nicht wesentlich verschieden; stark saure Lsgg. in wss. H_2SO_4 dagegen sind schon sichtbar dunkler und weichen auch optisch von obigen Lsgg. um so stärker ab, je stärker sauer sie sind, wohl weil durch H_2SO_4 das obige Gleichgewicht zu Gunsten der Trichromsäure verschoben wird. Dabei wird Monochromsäure entweder zu Di- oder Trichromsäure anhydrisiert oder vielleicht auch von der H_2SO_4 zu einem Chromylsulfat bzw. einer Chromschwefelsäure $HO.SO_2.OCrO_2OH$ gebunden. HANTZSCH (a. a. O., 368). Lsgg. der Schwermetalldichromate zerfallen beim Eindampfen teilweise in Mono- und Polychromate, von denen sie nur schwierig zu trennen sind. Bei den Salzen der Metalle, deren an O reicheres Oxyd beständiger als das an O ärmere ist, treten infolge der Oxydation durch CrO_3 Nebenprodd. auf. M. GRÖGER (*Z. anorg. Chem.* **66**, (1910) 7). Man erhält ll. Dichromate der Schwermetalle in Kristallen aus den überschüssigen Karbonaten und $K_2Cr_2O_7$-Lsg. und Verdunsten des Filtrats in der Leere bei niedriger Temp. J. SCHULZE (*Z. anorg. Chem.* **10**, (1895) 148). GRÖGER.

Zu S. 370, Z. 11 v. o. — Tri- und Tetrachromate der Schwermetalle sind analog den Dichromaten [s. oben] zu erhalten. GRÖGER.

γ) *Physikalisch-chemische Eigenschaften.* — Zu S. 372, Ende des ersten Absatzes. — Lichtempfindlichkeit der Chromate: MEISLING (*Bull. Acad. Danemark* **1908**, Nr. 4, 167; *C.-B.* **1908** II, 1486). — Gültigkeit und Ungültigkeit des Beer'schen Gesetzes in Chromat-Lsgg.: HANTZSCH u. CLARK; HANTZSCH.

Zu S. 374, Ende des ersten Absatzes. — In verd. Lsgg. von Dichromaten (und Chromsäure) sind Hydrochromationen in beträchtlicher Menge zugegen. M. S. SHERILL (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, (1907) 1641; *C.-B.* **1908** I, 1524). [Vgl. a. unter $(NH_4)_2CrO_4$ und $K_2Cr_2O_7$; dagegen oben.]

h) *Konstitution des CrO_3 und der Chromate.* — Zu S. 375, Z. 7 v. o. — WESCH. [S. vorher.]

Vor Abschnitt F. auf S. 375 ist einzuschalten:

E[1]. *Chromtetroxyd.* — Als soches nicht, wohl aber in Verbb. bekannt. [Vgl. z. B. $CrO_4,3NH_3$ und unter Cr und K.] Diese spalten durch Säuren einen Teil ihres O als H_2O_2 ab; auch in alkal. Lsg. entsteht intermediär H_2O_2. H_2O_2 führt in Perchromate über, die ihrerseits bei der Zers. in Ggw. von NH_3 stets CrO_4, $3NH_3$ liefern. Das Cr ist in den Verbb. als sechswertig anzunehmen. E. H. RIESENFELD (*Ber.* **41**, 3536; *C.-B.* **1910** II, 1768).

F. *Hypothetische Perchromsäuren.* b) *Ansichten über die Zusammensetzung des in der blauen Lösung vorhandenen Stoffes.* — Zu S. 378, Ende des ersten Absatzes. — Tropft Chromsäure-Lsg. in H_2O_2, so entsteht immer H_3CrO_8, gleichgültig ob H_2O_2 in 8- oder in 600-fachem Überschusse vorhanden ist und unabhängig von der Konz. der H_2SO_4 [bei Anwendung von $K_2Cr_2O_7$-Lsg.]. Tropft umgekehrt H_2O_2 in CrO_3-Lsg, so bildet sich immer $HCrO_5$, ob nun der Überschuß des CrO_3 das ein- oder das 100-fache beträgt und unabhängig von der Konz. der H_2SO_4. Beide Perchromsäuren zerfallen in der wss. Lsg. bald in O und Chromisalze. E. H. RIESENFELD (nach Verss. von A. WESCH) (*Ber.* **41**, 2826; *C.-B.* **1908** II, 1156). [Vgl. dagegen SPITALSKY auf S. 376.] Der Reduktionsbetrag der Chromsäure steigt zuerst allmählich mit zunehmender Anfangs-Konz., bis etwa bei 0.2 Mol. H_2O_2 auf 0.00543 Mol. CrO_3 der Grenzbetrag von 28.3% erreicht wird, der sich dann trotz weiterer Vergrößerung der H_2O_2-Anfangs-Konz. bis auf das Zehnfache nicht mehr ändert. Chromsäure-Lsgg., in welchen von vornherein mehr als 28.3% ihres Cr zu Cr_2O_3 reduziert wurden, werden durch H_2O_2 wieder zurückoxydiert; auch hier steigt mit wachsenden Anfangs-Konzz. des H_2O_2 der Oxydationsbetrag allmählich an, bis bei etwa 0.6 Mol. H_2O_2 auf 0.00545 Mol. Gesamt-Cr wieder das Grenzverhältnis von 28.3% Cr_2O_3 erreicht wird. Da im Verlaufe der katalytischen Zers. des H_2O_2 die Chromsäure-Lsg. vorübergehend die bekannte blaue Farbe annimmt, die nach 1 bis 2 Minuten in die rotbraune Farbe übergeht, so scheint hierbei zunächst H_3CrO_4 gebildet zu werden, die unmittelbar darauf in $Cr,{}^{\cdots}H_2O$ und O zerfällt. Die Rkk. sind wahrscheinlich $Cr_2O_7'' + 7H_2O_2 + 8H^{\cdot} = 2Cr^{\cdots} + 11H_2O + 5O_2$ und $2Cr^{\cdots} + 11H_2O_2 = Cr_2O_7'' + 7H_2O + 4O_2 + 8H^{\cdot}$. [Weiteres, Gleichgewichtskonstante und Einzelheiten im Original.] E. SPITALSKY (*Z. anorg. Chem.* **69**, (1910) 179; *C.-B.* **1911** I, 378).

Chrom und Stickstoff.

A. *Chromnitride.* — Gleich hier hinter ist auf S. 379 einzufügen:

a⁰. *Allgemeines.* — Der beim Erhitzen von $K_2Cr_2O_7$ mit NH_4Cl erhaltene Rückstand enthält eine Verb., die mit W. N entwickelt, wahrscheinlich ein Nitrid. FRANKFORTER, ROEHRICH u. MANUEL (*J. Am. Chem. Soc.* **32**, 178; *C.-B.* **1910** I, 997). — Cr und N bilden nur feste Lsgg., keine chemischen Verbb., denn der spez. Widerstand (bei

Zimmertemp.) ist von der Größenordnung desjenigen des reinen Metalles. Shukoff (*J. russ. phys. Ges.* **42**, 40; *C.-B.* **1910** I, 1221).

a) CrN. *Eigenschaften.* — Zu S. 379, Z. 3 in diesem Abschnitt. — Das nach Schrötter dargestellte wird vom gewöhnlichen Hufeisenmagneten nicht, von einem großen Elektromagneten schon bei 2 bis 2.5 Amp. deutlich angezogen. Wedekind u. Veit (*Ber.* **41**, 3769; *C.-B.* **1908** II, 1915).

b) Cr_3N_2. — Zu S. 380, Abschnitt A, b). — Aus Cr und NH_3 bei 850°. — Schwarz. Sehr indifferent. Verglüht beim Erhitzen an der Luft. Schm. Na_2O_2 oxydiert leicht. Konz. HNO_3 oder Königsw. greifen langsam an. Alle übrigen Agentien ohne Wirkung. Henderson u. Galletly (*J. Soc. Chem. Ind.* **27**, 387; *C.-B.* **1908** II, 15).

D. *Chromoxyde mit Ammoniak.* — So lies auf S. 381, Abschnitt D., und füge zu. — [Über $Cr_2O_3,2CrO_3,2NH_3,H_2O$ vgl. die Zers. des $(NH_4)_2Cr_2O_7$ (S. 1336).]

Auf S. 382 ist hinter Abschnitt H. einzufügen:

$H^1.(NH_4O)_6(CrO_2)_5$. [*Ammoniumchromylchromat.* $3(NH_4)_2O,2CrO_2,3CrO_3$.] — Aus dem amorphen braungelben Prod., das bei der Einw. von feuchtem NH_3-Gas auf die äth. Suspension von $(CrO_2)_5Cl_6$ [S. 1346] entsteht, beim Auswaschen mit W. unter Verlust von $(NH_4)_2CrO_4$ und Chromichromat. — Braungelbes Pulver. Zers. sich oberhalb 90° explosionsartig in Cr_2O_3, NH_3, N und Wasser. — Gef. 39.9% Glühverlust bei Rotglut, 41.2 Cr, 2.56 : (Cr : NH_3) (ber. 39.2, 41.6, 2.55). Pascal (*Compt. rend.* **148**, (1909) 1463; *C.-B.* **1909** II, 178).

J. *Ammoniumchromate.* b) $(NH_4)_2CrO_4$. — Zu Z. 7 von Abschnitt J, b) auf S. 382. — Man fügt überschüssiges NH_3 zu h. konz. Lsg. von käuflichem reinem $(NH_4)_2Cr_2O_7$ und kühlt langsam ab. Beim Eindunsten erhält man bei allen Tempp. $(NH_4)_2Cr_2O_7$. G. Wyrouboff (*Bull. soc. franç. minér.* **2**, (1879) 173). Man versetzt die Lsg. von 400 g $(NH_4)_2Cr_2O_7$ in 1200 g W. von etwa 30° mit der ber. Menge NH_3, D. 0.91, wobei die Temp. auf etwa 60° steigt, und läßt im dicht verstopften Kolben mehrere Tage bei Zimmertemp. stehen. Neben der gesättigten Lsg. wird eine geringe Menge festen Salzes erhalten. M. Gröger (*Z. anorg. Chem.* **58**, (1908) 412).

Zu S. 383, Z. 2 v. o. — Kristallographisches auch bei G. Wyrouboff (*Bull. soc. franç. minér.* **13**, (1890) 77 [korrigierte Angaben aus (*Bull. soc. franç. minér.* 2, (1879) 173).]

Zu S. 383, Z. 6 v. o. — Gesättigte Lsgg., die weder freies NH_3 noch $(NH_4)_2Cr_2O_7$ aufweisen, werden wie oben erhalten. Vermischt man entsprechend konz. Lsgg. von CrO_3 und NH_3, so wird infolge der starken Erhitzung stets ein Teil des CrO_3 durch NH_3 reduziert. Konzentrieren verd. Lsgg. ist ohne Verlust an NH_3 nicht durchführbar. Gröger.

Zu S. 383, Z. 4 des zweiten Absatzes. — Ist in verd. Lsg. etwa zu 2.7% hydrolysiert. Aus den Bestt. der mol. Leitfähigkeit bei 18° und ihrem Grenzwert 141.3 ergibt sich die Dissoziationskonstante bei 18° zu 5.7×10^{-7}; aus der Verteilung von NH_3 zwischen Chloroform und W. einerseits, zwischen Chloroform und wss. $(NH_4)_2CrO_4$ andererseits, bei 18° zu 6.2×10^{-7}, bei 25° zu 7.4×10^{-7}. M. S. Sherill (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, (1907) 1641; *C.-B.* **1908** I, 1524).

Zu S. 383, Z. 9 des zweiten Absatzes. — Auch sehr konz. Lsg. enthält $(NH_4)_2Cr_2O_7$ [vgl. S. 1333]. Gröger.

Zu S. 383, Z. 13 des zweiten Absatzes. — Sehr unbeständig; verliert an der Luft ziemlich schnell 1 Mol. NH_3 und geht in $(NH_4)_2Cr_2O_7$ über. G. Wyrouboff (*Bull. soc. franç. minér.* **2**, (1879) 173).

Zu S. 383, Z. 2 v. u. im zweiten Absatz. — Verhält sich bei langsamem Erhitzen wie $(NH_4)_2Cr_2O_7$. [S. 1336.] W. Craven Ball (*J. Chem. Soc.* **95**, 87; *C.-B.* **1909** I, 61).

Zu S. 383, Ende des vorletzten Absatzes. — Reines festes Salz ist nicht im Handel. — *Doppelchromate* werden durch Fällung in möglichst konz. Lsgg. erhalten.

Man tropft in 50 ccm gesättigter Lsg. von $(NH_4)_2CrO_4$ [s. oben] 10 ccm 2 n. oder k. gesättigter Lsg. des andern Metallsalzes, läßt den Nd. längere Zeit mit der Mutterlauge in Berührung, saugt auf gehärtetem Filter vor der Pumpe schnell ab, preßt sofort auf porösem Thon die Hauptmenge der Mutterlauge ab und trocknet auf einer zweiten Thonplatte bei gewöhnlicher Temp. an der Luft. Aus dem Gehalt dieser „Rohniederschläge" an Ammoniumsalzen und aus der Zus. der Mutterlaugen ergibt sich die Zus. der „Reinniederschläge". So werden die Doppelsalze mit Ba, Sr, Ca, Mg, Zn, Cd, Pb, Ni, Co, Cu$^{··}$, Ag, Hg$^{··}$ erhalten. — W. zers. — Von den Metallen, die keine NH_3-Verbb. bilden, geben Sr, Ba, Pb wasserfreie Doppelsalze (wie auch mit K_2CrO_4), Ca und Mg solche mit 6 Mol. H_2O (K-Salze mit 2 Mol. H_2O); die Metalle, die NH_3-Verbb. bilden, geben meist NH_3-Verbb. der Doppelchromate, mit Ausnahme von Ag (K_2CrO_4 dagegen Verbb. der allgemeinen Formel $K_2M(CrO_4)_2,2H_2O$). Einige der Fremdmetallchromate polymerisieren sich bei B. der Doppelverbb. vielleicht. Konstitution der NH_3-Verbb. jedenfalls, gemäß Briggs (*Z. anorg. Chem.* **56**, (1907) 249): $[R_2CrO_4 = M(NH_3)_2]\ CrO_4$. Gröger.

c) $(NH_4)_2Cr_2O_7$. — Zu S. 383, Z. 2 v. u. — D. 2.150. G. Wyrouboff (*Bull. soc. franç. minér.* **13**, (1890) 306).

Zu S. 384, Z. 17 v. o. — Bei der Zers. durch Hitze enthalten die gasigen Zers.-Prodd. immer beträchtliche Mengen O und Oxyde des N. Der feste Rückstand ist nicht homogen. Er enthält braune Flocken und gibt bei Rotglut W. ab. Erhitzt man vorsichtig an der Luft, ohne die Entzündungstemp. 190° zu erreichen, so tritt langsame Zers. unter Mitwrkg. des Luftsauerstoffs ein. Das Endprod. ist $2CrO_2,H_2O$ [S. 1331]. Beim Erhitzen unter Ausschluß des Luftsauerstoffs entsteht $H_2Cr_2O_4$ [S. 1329]. Hooton (*Proc. Chem. Soc.* **24**, 27; *C.-B.* **1908** II, 146). Zers. sich bei 185° bis 205° langsam unter Dunkelwerden und Entweichen von N, H_2O und NH_3; nach 6 Tagen erhält man einen schwarzen Rückstand von der annähernden Zus. $3CrO_2,H_2O$. Unterbricht man das Erhitzen, wenn ungefähr die Hälfte des N fortgegangen ist, so läßt sich ein unl. schwarzes Prod. isolieren, das der Zus. $Cr_2O_3,2CrO_3,2NH_3,H_2O$ nahe kommt. Ammoniumchromat und -trichromat verhalten sich ähnlich. W. Craven Ball (*Proc. Chem. Soc.* **24**, (1908) 136; *C.-B.* **1909** I, 61; *J. Chem. Soc.* **95**, (1909) 87).

Zu S. 384, Ende von Abschnitt c). — Gef. in einem Prod., das durch Mischen verd. Lsgg. von NH_3 und CrO_3, Verdampfen zur Kristallisation und Umkristallisieren dargestellt war, 13.55% NH_3, 79.38 CrO_3 (ber. 13.53, 79.33). Gröger.

d) $(NH_4)_2Cr_3O_{10}$. — Zu S. 384, Z. 8 von Abschnitt d). — Darst. analog der des Kaliumsalzes. G. Wyrouboff (*Bull. soc. franç. minér.* **4**, (1881) 25).

Zu S. 385, Z. 3 v. o. — Über die langsame Zers. durch Hitze vgl. $(NH_4)_2Cr_2O_7$.

Zu S. 385, Ende von Abschnitt d). — Gef. 11.0% $(NH_4)_2O$, 87.27 CrO_3, Summe 98.27 (ber. 11.47, 88.53). Wyrouboff.

K. *Stickstoffhaltige Derivate von Perchromsäuren.* b) $CrO_4,3NH_3$. α) *Darstellung.* — Zu S. 390, Darst. (3) im ersten Absatz. — 250 ccm 3%ig. H_2O_2 (möglichst frei von Al) werden mit 125 ccm konz. NH_3 versetzt und darin bei Zimmertemp. allmählich 30 g $(NH_4)_2CrO_4$ gelöst. Ausbeute etwa 1.5 g. [Andere Vorschrift mit 30%ig. H_2O_2 im Original.] — A. Wesch (*Über Chromsäurederivate, Dissert., Freiburg i. B.* (*Offenbach a. M.*) **1908**[?], 19).

d) $(NH_4)_3CrO_8$. *Rotes Ammoniumperchromat.* — Zu S. 393, Z. 5 v. u. — Man arbeitet wie bei b) unter Kühlung mit Eis-Kochsalz und filtriert den Nd. unmittelbar nach dem Auftauen des gefrorenen Gemisches (etwa 2 Stunden) ab. Gute Ausbeute. Wesch (*Dissert.*, 20).

Zu S. 394, Z. 6 v. u. im ersten Absatz. — Die wss. Lsg. wird schon bei 0° merklich zers. In 0.3 n. NH_3-Lsg. Gefrierpunktserniedrigung 0.076 und 0.050, also Mol.-Gew. gef. 129 und 98 (ber. 78). Demnach etwas schwächer disso-

ziiert als das K-Salz, doch ist die Dissoziation möglicherweise durch die $(NH)_4$-Ionen zurückgedrängt. Leitfähigkeit (spez. Leitfähigkeit des NH_3 0.000582. Hinter den Zahlenwerten des Widerstandes ist in Klammern die Zahl der Einzelbeobachtungen angegeben, aus denen der angeführte Mittelwert gebildet wurde) [im Übrigen vgl. beim K.Salz]:

φ	W	K	Λ
9900	113.2 (10)	0.001892	18.73
19800	168.7 (7)	0.001078	21.70
39600	238.4 (13)	0.000593	23.48

Borchers bei Riesenfeld (*Ber.* **41**, (1908) 3941).

L. *Chromnitrate.* — So lies auf S. 395 im Abschnitt L. und füge sofort an:

L^1. $Cr_2(NO_3)_3$. α) *Wasserfrei.* — Aus der stark salpetersauren Lsg. von Cr_2O_3 durch Eindampfen auf der Asbestplatte, später auf dem Wasserbade und zweimaliges Auflösen und Wiedereindampfen der hinterbleibenden dunkelbraunen stark hygroskopischen M. in abs. A. — Kristallinische M. von starkem Glanze, als wenn sie mit Lack überzogen wäre. Beim Erwärmen auf dem Platinblech entweicht N, was auf Anwesenheit von Nitrogruppen schließen läßt. Licht- und luftbeständig, d. h. die Kristalle ziehen Luftfeuchtigkeit an ohne zu zerfließen [vgl. β)]. — Gef. 50.94 und 51.72% Cr_2O_3 (ber. 52.92). [Über den zu geringen Chromgehalt vgl. das Original.] Jovitschitsch (*Monatsh.* **30**, 47; *C.-B.* **1909** I, 905).

β) Mit 3 Mol. H_2O. — Verb. α) zieht an der Luft ohne zu zerfließen in 11 bis 12 Tagen 17.39% bzw. 17.35% H_2O an (ber. 17.46). Jovitschitsch.

L^2. *Chrominitrate.* — So lies auf S. 395 statt „L. *Chrominitrate*".

b) *Normal.* $Cr(NO_3)_3,9H_2O$. — Zu S. 396. Z. 11 v. o. — Molekulare Leitfähigkeit nach Jones u. Jacobson (*Am. Chem. J.* **40**, (1908) 555). A. P. West u. H. C. Jones (*Am. Chem. J.* **44**, (1910) 535).

v	0°	10°	25°	35°	35°	50°	65°
2	87.17	112.1	154.7	183.6	(4) 228.2	289.7	365.2
8	117.6	153.1	214.0	256.5	263.0	334.7	419.4
16	129.7	169.7	238.8	287.4			
32	138.5	181.9	258.1	312.6	321.4	414.8	519.1
128	149.0	198.9	286.2	350.7	395.0	517.6	663.2
512	188.7	253.0	370.2	459.4	473.2	627.6	809.0
1024	203.0	274.0	412.9	511.8			
2048	210.4	295.3	438.0	550.9	554.3	732.6	937.4

[Temp.-Koeffizienten im Original.]

Prozentuale Dissoziation nach Jones und Jacobson:

v	2	8	16	32	128	512	1024	2048
0°	41.4	55.9	61.6	65.8	70.8	89.7	96.5	100.0
10°	38.0	51.9	57.5	61.8	67.4	85.7	92.8	100.0
25°	35.3	48.9	54.5	58.9	65.3	84.5	94.3	100.0
35°	33.3	46.6	52.2	56.8	63.7	83.6	93.4	100.0

Chrom und Schwefel.

D. *Chromidithionate.* b) *Normales.* $Cr_2(S_2O_6)_3,18H_2O$. — Zu S. 401, Z. 10 v. o. — Dadurch, daß eine Fläche des Oktaeders vorherrscht, meist tafelförmig. A. Fock (*Z. Kryst.* **14**, (1888) 341).

E. *Chromsulfate.* II. *Chromisulfate.* a) *Basische.* — Gleich hier hinter ist auf S. 401, Z. 4 v. u. einzufügen:

α⁰) *Von nicht angegebener Zusammensetzung.* — Man erhält die Lsg. einer alkalisalzfreien *schwach basischen* Verb., wenn man die Lsg. von 25 g CrO_3 in ½ l W. mit 20 g

konz. H_2SO_4 versetzt, auf dem Wasserbade durch A. reduziert (etwa 15 ccm in kleinen Anteilen zugeben; die Rk. ist zu Ende, wenn das Filtrat von der Fällung durch NH_3 nicht gelb ist), stark einengt, Aldehyd und A. vertreibt und mit W. verd. — *Stark basische* Lsgg. lassen sich so nicht darstellen, da bei zu geringer Menge H_2SO_4 die Reduktion nicht vollständig ist. Man erhält sie, indem man mit $Ba(OH)_2$-Lsg. von bekanntem Gehalte bis zur gewünschten Basizität fällt und von $BaSO_4$ abfiltriert. So bereitete und mehrere Tage dialysierte Lsg. hat kolloides (opalisierendes) Aussehen. Sie gibt mit Lsgg. von Gerbstoffen, außer mit dem von Fichte, Trübung oder Fällung; mit stark verd. Lsgg. und NaCl enthaltender Gelatine starke Trübung, unter Umständen flockige Fällung, selbst dann, wenn die Gerbstoff-Lsg. bei Abwesenheit von Cr mit Gelatine-NaCl-Lsg. nicht mehr reagiert. E. Stiasny (*Gerber* **33**, (1907) 124).

β) Cr_2O_3,SO_3. — Gleich hier hinter lies auf S. 402:

β[1]) *Wasserfrei.* — Nun folgt der zweite Absatz auf S. 402 und dann:

β[2]) *Mit 10 Mol. H_2O. Bzw.* $[Cr(OH)_2(OH_2)_4]_2SO_4$. *Dihydroxotetraquochromosulfat.* — 1. Zu einer Lsg. von 20 g Chromalaun und 30 g Na_2SO_4 in 300 ccm Wasser werden unter gutem Umrühren tropfenweise 10 g Pyridin gesetzt. Nach etwa $^1/_2$-stündigem Absetzen wird die Verb. abfiltriert, gut mit k. W., dann mit A. und Ae. gewaschen und im Exsikkator über H_2SO_4 getrocknet. Ausbeute 6 bis 8 g. — 2. Aus einer frisch bereiteten, verd. Lsg. von $Cr(C_2H_3O_2)_3,6H_2O$ [S. 1351] durch Zusatz von Na_2SO_4, Waschen mit W. und Trocknen über H_2SO_4. Ausbeute recht gut. — Kleinkristallinisch, hellgrün. Fast unl. in W. Setzt sich mit anorganischen und organischen Säuren zu $CrX_3,6H_2O$ um. Diese Verbb. sind mit den anorganischen Säuren die bekannten, mit den organischen Säuren verschieden gefärbt: Formiat graugrün, Acetat blauviolett, Propionat zart türkisblau, Butyrat silbergrau, mit zunehmender Größe des Fettsäurerestes von abnehmender Beständigkeit (das Butyrat zers. sich nach einigen Tagen von selbst), l. in viel W. blaugrün infolge hydrolytischer Spaltung, durch Verreiben mit Mineralsäuren zersetzlich. A. Werner (*Ber.* **41**, (1908) 3447).

	Berechnet nach	Werner Gefunden (1)	(2)
Cr	25.20	25.25	25.18
S	7.78	7.91	7.83

Auf S. 403 ist vor ζ) einzufügen:

ε[α]) 4 $Cr_2O_3.9SO_3.33H_2O$. — Die Marke „in lamellis" gibt beim Erhitzen eine komplizierte Zers.-Kurve [vgl. Original]. K. Friedrich (*Metall.* **7**, (1910) 323).

b) *Normales Chromisulfat.* $Cr_2(SO_4)_3$. 2. *Wasserhaltige normale Sulfate.* α) *Violettes Sulfat. Darstellung.* — Zu S. 404, Darst. (3) unter b, 2, α). — Dieselbe Vorschrift geben Th. W. Richards u. F. Bonnet (*Z. physik. Chem.* **47**, 29; *C.-B.* **1904** I, 859) an.

Zu S. 405, Ende des ersten Absatzes. — 8. In Lsgg., welche die zur Darst. der Chrompolyschwefelsäuren [S. 1339] nötigen Mengen von grünem $Cr_2(SO_4)_3$ und H_2SO_4 enthalten und auf dem Wasserbad konz. worden sind, wandelt sich bei 3 bis 4tägigem Stehen bei gewöhnlicher Temp. die grüne Verb. in die oktaedrischen Kristalle des violetten Sulfats um, was wahrscheinlich auf den hydratisierenden Einfluß der verd. H_2SO_4 zurückzuführen ist. P. Martinez Strong (*Compt. rend.* **150**, 1172; *C.-B.* **1910** II, 139).

Eigenschaften. — Zu S. 405, Z. 5 v. u. im zweiten Absatz. — Die Dissoziation ist: $Cr_2(SO_4)_3 \rightleftarrows 2Cr(SO_4)^{\cdot} + SO_4''$. H. G. Denham (*Z. anorg. Chem.* **57**, 361; *C.-B.* **1908** I, 1669).

Zu S. 406, hinter Z. 22 v. o. — Wird in verd. Lsgg. im allgemeinen stärker hydrolysiert als $Al_2(SO_4)_3$, Powarnin (*J. russ. phys. Ges.* **41**, (1909) 1014;

C.-B. **1910** I, 240); 1.4 mal stärker. DENHAM. Durch Ggw. überschüssiger SO''_4-Ionen wird die Hydrolyse stärker zurückgedrängt als durch Ggw. von Cl'. Sie wird ebenfalls zurückgedrängt durch A. und Formalin. Saccharose scheint keinen Einfluß auszuüben. [Näheres im Original.] POWARNIN.

Zu S. 406, Z. 29 v. o. — Absorptionsspektrum. JONES u. STRONG (*Physikal. Z.* **10**, 499; *C.-B.* **1909** II, 961).

β) *Grüne Sulfate. Eigenschaften.* αα) *Sulfate nach Darst. (1) und (2).* — Zu S. 407, Ende. — Das grüne Sulfat hat das doppelte Mol.-Gew. wie das violette und enthält ein komplexes Kation. Formel wahrscheinlich $[Cr_4(SO_4)_4](SO_4)_2$. Ist in wss. Lsg. stark hydrolysiert, in konz. in $[Cr_4(SO_4)_4]SO_4(OH)_2$, in verd. in $[Cr_4(SO_4)_4](OH)_4$ und H_2SO_4. Die Umwandlung des violetten in das grüne Sulfat erfolgt nach: $2Cr_2(SO_4)_3 = [Cr_4(SO_4)_4](SO_4)_2$. DENHAM.

ββ) *Sulfate nach Darstellung (3);* COLSONS *Sulfate.* — Zu S. 408, Ende des dritten Absatzes. — Man hat zwei Reihen von kondensierten Sulfaten zu unterscheiden: die Polymeren des normalen nur in der Lsg. vorhandenen, $[Cr_2(SO_4)_2]n$, welche die festen Verbb. darstellen, und Pentasulfate. Durch Erhitzen der Lsgg. des gewöhnlichen violetten $Cr_2(SO_4)_3$ erhält man das Pentasulfat $SO_4H(CrSO_4)_2$-O-$(CrSO_4)_2$-OH, in dem vier der SO_4-Radikale maskiert sind. Bei anhaltendem Kochen hydrolysiert es sich, und man erhält bei plötzlicher Abkühlung SO_4Cr-O-O-$Cr(SO_4)_2$-O-$CrSO_4$. Nach der auf S. 403 unter η'') angegebenen Darst. erhält man beim langsamen Kristallisieren der Lsg. an trockner Luft ein drittes Isomeres $Cr_4O(SO_4)_5,12H_2O$, in dem drei SO_4-Radikale maskiert sind. A. COLSON (*Bull. soc. chim.* [4] **3**, 90; *C.-B.* **1908** I, 1921). [Vgl. a. unter δ).]

d) *Chromschwefelsäuren und Chromsulfochromsäuren von* RECOURA. 1. *Chromschwefelsäuren.* — Zu S. 412, vor Abschnitt 2. — Erhitzt man die Lsg. des grünen $Cr_2(SO_4)_3$ mit 1 Mol. H_2SO_4, so scheidet sich eine Verb. ab, die 5 Mol. H_2O und 3 Mol. Säure enthält und nach ihrem Verhalten ein sechswertiger Alkohol $[Cr_2O(OH)_2(OH)_2(SO_2)_3](OH)_6$ ist. Sie gibt durch Esterifizieren mit 1, 2 und 3 Mol. H_2SO_4 die drei Chromschwefelsäuren von RECOURA, mit 4 oder 5 Mol. H_2SO_4 bei 120° die energische zweibasische Säure ohne A.-Charakter, die Sulfochromsäure. Letztere, $[Cr_2O_2(OH)_2(OH)_2(SO_2)_4O_2](OH)_2$, und die Chromschwefelsäure $[Cr_2O(OH)_2(OH)_2(SO_2)_3](OH)_4SO_2O(OH)_2$ gehen durch Ein- und Austritt von H_2O leicht ineinander über und liefern bei Zers. mit NaOH in Ggw. von 1 At. Cu beide $Cr_2(OH)_6Cu(OH)_2$. Durch Fällung des violetten $Cr_2(SO_4)_3$ mit Sulfochromsäure entsteht ein wirkliches Salz: $[Cr_2O_2(OH)_2(OH)_2(SO_2)_4O_2]_3(OH)_6,Cr_2(OH)_6$. G. WYROUBOFF (*Ann. Chim. Phys.* [8] **13**, 523; *C.-B.* **1908** I, 1756).

e) *Chrompolyschwefelsäuren und Sulfochromihydrat.* 1. *Chrompolyschwefelsäuren.* — Zu S. 413, Z. 9 v. o. — Die meisten Metallsalze werden durch wss. Lsgg. von Chrompolyschwefelsäuren gefällt, d. h. eigentlich fällen die Salze die kolloiden Chrompolyschwefelsäuren aus. Ihre Kolloidität zeigen diese Säuren auch durch ihre Koagulation durch Mineralsäuren und durch Wärme. Die Ultramikroskopie ihrer wss. Lsgg. zeigt die Ggw. zahlreicher glänzender Teilchen von charakteristischer Brownscher Bewegung. Die Lsgg. sind als negative Kolloide anzusehen, da sie durch NH_3 nicht gefällt werden. — Als Kern der Chrompolyschwefelsäuren ist das Sulfochromihydrat $[Cr_2O_3(SO_3)_4](OH)_2$ zu betrachten, das aus den Säuren beim Erhitzen auf 140° bis 150° entsteht. P. MARTINEZ STRONG (*Compt. rend.* **150**, 1172; *C.-B.* **1910** II, 139).

III. *Chromtrioxyd mit Schwefelsäure. Bzw. Chromylsulfat.* $CrO_3.SO_3$. *Bzw.* CrO_2,SO_4. — So lies im Anfang des letzten Abschnitts auf S. 414 und füge dann gleich an:

a) *Wasserfrei.* — 4.277 g sorgfältig gereinigtes CrO_3 werden mit 8 g SO_3 im geschlossenen Rohr 6 Stunden auf 75° erhitzt. Beim Erhitzen auf 150° scheint Neigung zur B. eines Disulfochromsäureanhydrids zu bestehen. — Gelbe, etwas bräunliche M., durchsetzt mit grünen Punkten von $Cr_2(SO_4)_3$. Zers. sich mit

W. oder Wasserdampf der Luft sofort unter starker Erwärmung in H_2CrO_4 und H_2SO_4. — Konstitutionsformel: $SO_2.O_2.CrO_2$. — Gef. 55.38% CrO_3, 44.62 SO_3 (ber. 55.57, 44.43). A. Pictet u. G. Karl (*Arch. phys. nat.* [4] **26**, (1908) 437; *Bull. soc. chim.* [4] **3**, (1908) 1114; *C.-B.* **1909** I, 341).

b) *Mit 1 Mol. H_2O. Bzw.* CrO_3,H_2SO_4. — Nun folgen die Angaben unter III. auf S. 414.

Chrom, Schwefel und Stickstoff.

Auf S. 417 ist hinter den 2. Absatz einzufügen:

D[1]. *Ammoniumsulfat mit Ammoniumchromat.* — Läßt man durch Abkühlen ein Gemenge von $(NH_4)_2SO_4$ im Überschuß und $(NH_4)_2CrO_4$ kristallisieren, so erhält man leicht kleine Nadeln, die teils rhombisch (wie $(NH_4)_2SO_4$), teils monoklin (wie $(NH_4)_2CrO_4$) sind. Die erste Form kommt Gemengen mit 50% $(NH_4)_2SO_4$ (für 1 Mol. ber. 46.42), die zweite solchen mit wenigstens 86% $(NH_4)_2CrO_4$ (ber. für 6 Mol. 87.36) zu. Zwischen diesen beiden äußersten Grenzen scheinen keine Mischungen zu existieren. Einmal wurden über Nacht zwei Sorten von Kristallen erhalten; die blasseren waren rhombisch und enthielten 50.72% $(NH_4)_2SO_4$, die anderen monoklin mit 86.1% $(NH_4)_2CrO_4$. Die monokline Form ist also außerordentlich unbeständig in der $(NH_4)_2SO_4$-Lsg., die rhombische ziemlich beständig in der $(NH_4)_2CrO_4$-Lsg. G. Wyrouboff (*Bull. soc. franç. minér.* **13**, (1890) 85).

Chrom und Fluor.

A. *Chromfluoride.* b) *Chromifluorid.* $CrFl_3$. β) *Wasserhaltig.* — Gleich hier hinter lies auf S. 420. — 1. *Von unbestimmter Zusammensetzung.* — Nun folgt der erste Absatz unter β), hinter den einzufügen ist:

2. $CrFl_3,3H_2O$. *Bzw.* $[Cr(OH_2)_6](CrFl_6)$. *Hexaaquochromhexafluorochromiat.* — 1. Erhitzt man $CrFl_3,6H_2O$ mit W. auf dem Wasserbad, so geht ein Teil in Lsg., während der ungelöste Teil nach einiger Zeit einen Farbenumschlag nach grün zeigt. Der ungelöste Teil ist die Verb. — 2. Aus der Verb. $2CrFl_3,7H_2O$ durch Erhitzen auf 105°. A. Werner u. N. Costachescu (*Ber.* **41**, (1908) 4242).

	Berechnet	Werner u. Costachescu Gefunden	
Cr	31.94	31.86	31.82
Fl	34.94	34.79	

3. $CrFl_3,3^1/_2H_2O$. — So lies auf S. 420 statt „1. $2CrFl_3,7H_2O$“ und füge dann ein. — Existiert in zwei isomorphen Formen. Werner u. Costachescu.

3[a]. $[Cr(OH_2)_6]CrFl_6,H_2O$. *Hexaaquochromhexafluorochromiatmonoesohydrat.* — Aus wss. Lsg. von 2.20 g $(NH_4)_3CrFl_6$ auf Zusatz von 2.67 g $CrFl_3,6H_2O$. — Blaßgrüne perlmutterglänzende leichte Kriställchen. Unl. in W. Das siebente [bzw. $^1/_2$] Mol. H_2O ist lose gebundenes Esohydrat-W., das bei 105° unter Hinterlassung von $CrFl_3,3H_2O$ entweicht. Werner u. Costachescu.

3[b]. $\left[Cr^{Fl_3}_{(OH_2)_3}\right]_2,H_2O$. *Trifluorotriaquochrom. Oder* $\left[(H_2O)_2Cr^{OH}_{Fl_3}\right]H$. — Es folgt β)1. von S. 420 und dann hinter Z. 4 daselbst. — Leitfähigkeit:

v	100	500	1000 l
μ	22	26.6	31.0

Auf Zusatz von $(NH_4)Fl$ zur wss. Lsg. scheidet sich beim Erwärmen $(NH_4)_3CrFl_6$ aus. Werner u. Costachescu.

		Werner u. Costachescu			Werner u. Costachescu
3ª.	Berechnet	Gefunden	3ᵇ.	Berechnet	Gefunden
Cr	30.27	30.08	Cr	30.27	30.20
Fl	33.12	32.93	Fl	33.12	33.72
H_2O (bis 105°)	5.23	5.38			

4. $CrFl_3,4H_2O$. — Hierher Abschnitt β) 2. von S. 420.

5. $CrFl_3,6H_2O$. *Bzw. Hexaaquochromfluorid.* $[Cr(OH_2)_6]Fl_3$. — Durch Lösen von 20 g violettem Chrominitrat in möglichst wenig W. auf Zusatz der ber. Menge KFl (8.69 g) in konz. Lsg., Dekantieren, Waschen auf dem Filter, Trocknen zwischen Filtrierpapier und Aufbewahren im Exsikkator während 3 bis 4 Tagen über H_2SO_4. — Violett, kristallinisch. Verliert bei 8-stündigem Erhitzen auf 60° bis 70° 3 Mol. H_2O (gef. 24.70%, ber. 24.88), bei höherer Temp. mehr; zum Schluß erfolgt vollständige Zers. Wl. in W., das hydrolysiert. Elektrische Leitfähigkeit der Lsgg. bei 18°:

v	100	500	1000	128	256	512	1024
μ	152.1	196.5	223.0	156.9	176.0	197.4	222.7

Änderungen der Leitfähigkeit mit der Zeit treten nicht ein. Wandelt sich in feuchtem Zustand oder in wss. Lsg. häufig um in $CrFl_3,9H_2O$, unter Umständen schon beim Waschen auf dem Filter, besonders leicht beim Zerdrücken mit dem Platinspatel. Wird durch halb verd. H_2SO_4 in Hexaaquochromsulfat übergeführt und muß deshalb trotz der niedrigen Leitfähigkeit Hexaaquochromfluorid sein. Werner u. Costachescu.

		Werner u. Costachescu	
	Berechnet	Gefunden	
Cr	23.99	24.08	23.95 23.89
Fl	26.25	26.25	

6. $CrFl_3,9H_2O$. — Wahrscheinlich $[Cr(OH_2)_6]Fl_3$. Werner u. Costachescu. — Zu Z. 2 des Abschnitts β) 3. auf S. 420. — Entsteht häufig aus feuchtem oder in W. gelöstem $CrFl_3,6H_2O$. Werner u. Costachescu.

Zu S. 420, Z. 4 des Abschnitts β) 3. — Gibt beim Verreiben mit halbverd. H_2SO_4 Hexaaquochromsulfat. Muß daher nach: $[Cr(OH_2)_6]Fl_3,3H_2O$ als Esotrihydrat der Hexaaquochromreihe aufgefaßt werden. Werner u. Costachescu.

Chrom, Fluor und Stickstoff.

A. *Ammoniumchromifluoride.* b) $3NH_4Fl,CrFl_3$. — Zu S. 421, vor Z. 2 v. u. — Gef. 23.83, 23.81% Cr (ber. 23.68). Werner u. Costachescu.

Chrom und Chlor.

I. Chromchloride. A. *Chromochlorid.* $CrCl_2$. a) *Wasserfrei.* — Zu S. 422, hinter Darst. (4) im Abschnitt I, A, a). — 4ª. Man erhitzt $CrCl_2,4H_2O$ auf 180° in der Leere. W. A. Knight u. E. M. Rich (*J. Chem. Soc.* **99**, (1911) 891.

Zu S. 422, Z. 1 des vorletzten Absatzes v. u. — Nach (4ª) weiß, amorph (?). Knight u. Rich.

Zu S. 422, Z. 2 v. u. — Ll. in W. von Zimmertemp. P. Rohland (*Z. anorg. Chem.* **21**, (1889) 38).

Zu S. 423, Z. 4 v. u. im ersten Absatz. — So gut wie unl. in Ae.; zll. in abs. A., Methylalkohol, Acetaldehyd. Abs. Methylalkohol ionisiert mehr als A. und Aceton. Die katalytische Wrkg. des $CrCl_2$ auf die Umwandlung des violetten in das

grüne Chromichlorid ist am größten in W., kleiner in abs. A. und Methylalkohol; in Aceton wird nur etwa halb so viel wie in W. umgewandelt. ROHLAND (a. a. O., 39, 41). — Die Zers. des $CrCl_2$ am platinierten Platinblech: $2Cr'' + 2H' = 2Cr''' + H_2$ verläuft in saurer Lsg. im Temp.-Intervall von 25° bis 55° nach der logarithmischen Gleichung $0.4343\,k = \frac{1}{t_2-t_1} \log \frac{W-w_1}{W-w_2}$ (w_1 u. w_2 = Vol. in den Zeitaugenblicken t_1 und t_2, W = Gesamt-Vol. des entwickelten H). Der Verlauf der Kurve stellt einen einfachen Diffusionsvorgang dar: k (die Geschwindigkeitskonstante der Rk.) nimmt mit der Rührgeschwindigkeit n der Lsgg. zu; der Temp.-Koeffizient der Geschwindigkeitskonstanten k (%ig. Zuwachs pro °) beträgt zwischen 25° und 55°: 2.75%; k wird durch Zusatz von Nichtelektrolyten (A. und Rohrzucker) stark vermindert. Durch Steigerung der Konz. von HCl (und durch Zusatz von KCl und $CaCl_2$) wird die Rk. beschleunigt, dagegen durch steigende Konz. von $CrCl_2$ und $CrCl_3$ verzögert. Als Erklärung für diese Erscheinung wird die Existenz einer (langsamer als die beiden Komponenten diffundierenden) doppelten Verb. von $CrCl_3$ mit $CrCl_2$ angenommen, deren Menge durch die obigen Konz.-Änderungen entsprechend vermehrt bzw. vermindert wird. [Wrkg. der „Gifte" HCN, H_2S, CO, J, $HgCl_2$ auf die Rk. im Original; dort auch Deutung des Wesens der beschleunigenden Wrkg. des Platinblechs auf die Rk.] K. JABLCZYŃSKI (*Anz. Akad. Krakau* **1908**, 398; *Abh. Krak. Akad.* **48**, A. 75; *Z. physik. Chem.* **64**, 748; *C.-B.* **1908** II, 576).

Zu S. 423, Ende des ersten Absatzes. — Verwendung zur Best. des O-Gehalts in Rauchgasen. VON DER PFORDTEN (*Ann.* **228**, (1885) 112; PYRI-GESELLSCHAFT (*Z. Apparatenk.* **3**, 315; *C.-B.* **1908** II, 823).

Zu S. 423, Ende von Abschnitt a). — [Analysen des Prod. nach (4a) s. bei $CrCl_2,4H_2O$.]

b) *Wasserhaltig.* — So lies im letzten Absatz auf S. 423 und füge dann an:

α) *Verschiedene Hydrate. Allgemeines.* — In Ggw. der Lsg. verhalten sich die verschiedenen Hydrate so: das dunkelblaue Tetrahydrat ist beständig bis 38°, und geht dann in dunkelgrünes Tetrahydrat über, oder, falls dies nicht erscheint, bei 51° in das Trihydrat. Das dunkelgrüne Tetrahydrat ist von 38° bis 60° bis 70° beständig und geht dann in Dihydrat über. Das Trihydrat geht bei 84° bis 85° in Dihydrat über und dies bei 113° bis 115° in die wasserfreie Verb. [Diagramm im Original.] Unter den Dampfspannungen der Hydrate selbst gilt: Blaßblaues $CrCl_2,3H_2O$ (unter 53.6 bis 54.5°) ⇄ dunkelblaues $CrCl_2,4H_2O$ + weißes $CrCl_2$ (über 53.6° bis 54.5°). — Die Lsg. der Hydrate ist, h., sauer u. konz.: grün; k. und verd.: blau. Messungen der Dampfspannung [Zahlen und Kurven im Original] bestätigen die oben angegebenen direkt beobachteten Übergangspunkte der einzelnen Hydrate in einander. — Das blaue Isomere ist in Lsg. in drei Ionen (Formel Cl.Cr.Cl.), das grüne nur in zwei Ionen (Formel CrCl.Cl) gespalten. [Gefrierpunktsbestt. im Original]. KNIGHT u. RICH (a. a. O., 94).

β) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Man entzieht dem Tetrahydrat W. bei 70° bis 80°. Weiteres Erhitzen auf 100° wirkt nicht ein. — Lichtgrün, amorph (?). — Das Tetrahydrat verlor 18.63 bzw. 19.86 bzw. 18.89% H_2O (ber. für 2 Mol. H_2O 18.48). KNIGHT u. RICH (a. a. O., 89).

γ) *Mit 3 Mol. H_2O.* — Man erhitzt δ) auf etwa 50°, fügt zu der erhaltenen Mischung von blaßblauem $CrCl_2,3H_2O$ und lichtgrünem $CrCl_2,2H_2O$ W., wodurch auch der lichtgrüne Teil blaßblau wird, erhitzt auf 51° und trocknet schnell über P_2O_5. — Blaßblaue Kristalle. — W.-Verlust des Tetrahydrats bei der Darst. des Trihydrats 8.00 bzw. 9.52% (ber. 9.23 für 1 Mol. H_2O). KNIGHT u. RICH.

δ) *Mit 4 Mol. H_2O.* — Hierzu die Angaben von RECOURA auf S. 423 bis 424 und die folgenden. — *Blaue Modifikation.* Man löst Chromoacetat in konz. HCl in der Leere und bringt die klare Lsg. durch Kochen zur Trockne (doch darf diese Dest. nicht zu lange ausgedehnt, noch über Nacht unterbrochen werden, da sich sonst

gewöhnlich das dunkelgrüne Isomere bildet). Steigt die Temp. nach Beginn des Auskristallisierens auf über 51°, so erhält man blaßblaue, lichtgrüne oder weiße Kristalle (Varietäten der blauen Verb.), die bei Ggw. von W. dunkelblau werden. Man wäscht durch wiederholte Dekantation mit reinem Aceton und trocknet zum Schluß mit Ae. Besonders rein nach Wiederfällung aus konz. Lsg. durch konz. HCl. — Dunkelblaue Kristalle. In vielen Monaten unveränderlich (die Lsg. riecht an der Luft sehr unangenehm). Verliert bei 180° in der Leere sämtliches H_2O. — Gef. 55.2 bzw. 55.6% Cl, 37.31 bzw. 35.89 H_2O (ber. 57.6, 36.96). W. A. Knight u. E. M. Rich (a. a. O., 88). [Vgl. a. unter α) und Rich (*Proc. Chem. Soc.* **24**, (1908) 215).]

ε) *Mit 6 Mol. H_2O.* — Hierzu die Angaben von Moissan auf S. 423 bis 424.

B. *Chromichlorid.* $CrCl_3$. a) *Wasserfrei.* α) *Darstellung.* — Zu S. 424, Z. 4 v. u., Darst. (3). — Einfacher als die Anwendung eines Gemenges von Cl und von SCl_2 [nicht S_2Cl_2 wie auf S. 424 bei Matignon u. Bourion fälschlich steht] ist die von S_2Cl_2. Man leitet S_2Cl_2 über Cr_2O_3 (durch Glühen von gefälltem erhalten), das allmählich von 400° auf Rotglut erhitzt wird und läßt in trockenem HCl erkalten. Schnelles und bequemes Arbeiten. F. Bourion (*Ann. Chim. Phys.* [8] **21**, (1910) 56).

Zu S. 424, Z. 3 v. u. — Durch Einw. von CCl_4-Dämpfen auf Cr_2O_3 bei 580°. Brauchbare Darst.-Methode. Camboulives (*Compt. rend.* **150**, 175; *C.-B.* **1910** I, 989).

β) *Eigenschaften.* — Zu S. 425, hinter Z. 11 v. u. im Abschnitt β). — Wird durch allmähliches Erhitzen im O-Strom, der mit W.-Dämpfen beladen ist, quantitativ oxydiert zu Cr_2O_3. Im Anfang wird etwas Chromylchlorid gebildet. Bourion.

γ) *Löslichkeit.* — Zu S. 426, Z. 6 v. o. – Ähnlich wie $CrCl_2$ wirken Reduktionsmittel ($SnCl_2$, von dem 0.280 g (ber. 0.212) 0.5 g $CrCl_3$ umwandeln, $Na_2S_2O_3$, H_2S). P. Rohland (*Z. anorg. Chem.* **21**, (1899) 42).

Zu S. 426, Anfang des letzten Absatzes. — So gut wie unl. in abs. Methyl- und Aethylalkohol, Acetaldehyd, Äther. P. Rohland (a. a. O., 39).

Zu S. 427, Ende des ersten Absatzes. — Die mit Hilfe von $CrCl_2$ hergestellte Lsg. löst etwas Chromihydroxyd (aus der Lsg. von grünem $CrCl_3{,}6H_2O$ mit NH_3 k. gefällt und durch Dekantieren gewaschen), wahrscheinlich kolloid und als basisches Chlorid in kleiner Menge, die bei zunehmendem Gehalt an $CrCl_3$ abnimmt. Man schüttelt 5 Stunden bei Zimmertemp., läßt mehrere Stunden stehen und gießt das trübe Filtrat auf das Filter zurück. 10 ccm, die 0.0641, 0.1705, 0.3766 g $CrCl_3$ enthielten, lösten 0.014, 0.027, 0.035 g $Cr(OH)_3$, sodaß das Verhältnis $Cr(OH)_3 : CrCl_3$ ist = 0.2, 0.16, 0.09. Durch eine Membran diffundiert $Cr(OH)_3$. Aus der wie gelöstes $CrCl_3$ gefärbten Lsg. kann $Cr(OH)_3$ weder durch zahlreiche Elektrolyte noch durch achttägiges Erhitzen auf dem Wasserbade gefällt werden. H. W. Fischer (*Z. anorg. Chem.* **40**, (1904) 44).

Zu S. 427, vor Abschnitt b). — Gef. 32.72% Cr (ber. 32.85). Bourion.

b) *Hydrate des $CrCl_3$.* 2. $CrCl_3{,}6H_2O$. α) *Feste Salze.* αα) *Grünes.* — Zu S. 428, Z. 2 v. o. — 6. Aus der bei Ggw. von Spuren $CrCl_2$ hergestellten Lsg. von a) in W. bei langsamem Verdunsten. Rohland (a. a. O., 38).

Zu S. 428, Z. 10 v. o. — Scheint monoklin oder triklin zu kristallisieren. A. Johnsen (*N. Jahrb. Miner.* **1903**, II, 114).

Zu S. 429, Z. 12 v. o. — So gut wie unl. in Ae., zll. in abs. Methyl- und Äthylalkohol, sowie in Acetaldehyd. Methylalkohol dissoziiert ziemlich stark; dagegen ist das Mol.-Gew. in Äthylalkohol und Aceton normal. Rohland.

ββ) *Violettes, blaues oder graublaues. Eigenschaften.* — Zu S. 429, Anfang des letzten Absatzes. — Ist monomolekular. N. Bjerrum (*Z. physik. Chem.* **73**, 724; *C.-B.* **1910** II, 867).

γγ) $[CrCl(H_2O)_5]Cl_2,H_2O$. *Darstellung.* — Zu S. 430, Z. 9 dieses Absatzes. — Durch nicht zu langes Einleiten von HCl in die gesättigte stark gekühlte Lsg. von $[Cr(SO_4)(H_2O)_5]Cl$. Weinland u. Schumann (*Z. anorg. Chem.* **58**, (1908) 176).

Eigenschaften. — Zu S. 430, Z. 3 v. u. — Feine Nadeln. Schmutzig blaugrün. Sehr hygroskopisch. Weinland u. Schumann.

Zu S. 431, Ende des ersten Absatzes. — In salpetersaurer Lsg. sind etwas mehr als zwei Drittel des Cl fällbar; die Verb. ist daher als *Monochlorochromchlorid* aufzufassen. — Gef. 18.43% Cr, 39.82 Cl (ber. 19.54, 39.90). Weinland u. Schumann.

β) *Lösungen der Hexahydrate und Konstitutionsaufklärungen.* — Zu S. 431, Ende des ersten Absatzes von Abschnitt β). — Wärmetönung der Rk. $Cr(OH)_3 + 3HCl = CrCl_3 + 3H_2O$: 21 200 cal.; $Cr(OH)Cl_2 + HCl = CrCl_3 + H_2O$: 9600 cal. Bjerrum.

Zu S. 431, Z. 3 im letzten Absatz. — Absorptionsspektrum von Chromichlorid in Wasser. H. C. Jones u. J. A. Anderson (*Carnegie Instit., Publication Nr.* **110**; *Am. Chem. J.* **41**, 163; *C.-B.* **1909** I, 1460). Jones u. Strong (*Physikal. Z.* **10**, 499; *C.-B.* **1909** II, 961).

Zu S. 433, Ende des ersten Absatzes. — Molekulare Leitfähigkeit:

v	8	16	32	128	512	1024	2048
0°	116.3	128.7	137.5	152.6	190.6	204.9	214.6
10°	153.7	171.1	184.2	204.5	260.8	280.5	294.3
25°	216.9	243.0	262.9	297.0	384.0	420.5	441.7
35°	261.7	294.5	319.9	365.3	475.4	522.8	553.4

[Temp.-Koeffizienten im Original.] Prozentuale Dissoziation:

v	8	16	32	128	512	1024	2048
0°	54.2	60.0	64.1	71.1	88.8	95.5	100.0
10°	52.2	58.1	62.6	69.5	88.6	95.3	100.0
25°	49,1	55.0	59.5	67.2	86.9	95.2	100.0
35°	47.3	53.2	57.8	66.0	85.9	94.5	100.0

Jones u. Jacobson (*Am. Chem. J.* **40**, (1908) 355).

Zu S. 433, Ende des zweiten Absatzes. — Methyl- und äthylalkoh. Lsgg. bleiben unverändert rein grün; ebenso wss. bei Zusatz von konz. HCl. Demnach scheint die in wss. Lsg. eintretende Violettfärbung von einem, wenn auch in geringer Menge entstandenen Chromihydroxyd herzurühren. Rohland (a. a. O., 401).

Zu S. 436, Ende des dritten Absatzes. — Die dezimillimolaren Konzz. der Chromi-Verbb., die in 0.01-mol. Hexaquochromichlorid vorhanden sind, wenn x Mol. 0.1275 n. NaOH auf 1 Mol. $CrCl_2$ bei 17° zugesetzt sind, betragen:

x	0	0.215	0.373	0.553	0.778	0.913	1.00	1.51	2.19	2.69	2.86	2.96
$CrCl_2$	92.5	75.2	60.2	42.9	22.9	12.5	9.8	6.6	2.4	0.5	0.1	0.0
$Cr(OH)Cl_2$	7.5	22.9	36.7	52.3	69.9	76.2	74.9	57.3	29.2	10.5	4.7	1.2
$Cr(OH)_2Cl$	0.0	0.1	0.2	0.6	2.1	4.5	5.5	4.8	3.5	2.1	1.4	0.7
$Cr(OH)_3$	0	0	0	0	0	0	2.4	20.5	50.0	69.1	75.2	78.9

Es treten also $Cr(OH)Cl_2$ und $Cr(OH)_3$ als die wichtigsten Prodd. auf, während $Cr(OH_2)Cl$ höchstens in einer Menge von 6% gebildet wird. N. Bjerrum (*J. physik. Chem.* **73**, (1910) 743). — Die Formel $Cr[Cl_2(H_2O)_4]Cl,2H_2O$ für die grüne Verb. konnte durch elektrochemische Messungen der Hydrolyse bestätigt werden. — Die graublaue Verb. hat 2Cr-At. im Mol. (deren Bindung wahrscheinlich ähnlich wie in den Dichromaten ist): $Cr_2(OH)_{12}Cl_6$. Dies ergibt sich aus Messungen der Änderungen der EMKK., welche die wss. Lsg. auf allmählichen Zusatz von NaOH gegenüber einer reinen Lsg. erfährt, und aus der Hydrolyse durch KJ-KJO_3-Lsg. Es liegt wahrscheinlich ein Oxosalz vor. Die erste Phase der Einw. von NaOH (bis zu 1 Mol. NaOH auf 1 Mol. Cr) führt (Grünfärbung) zu einem Hydroxosalz. J. Sand u. F. Grammling (*Z. physik. Chem.* **62**, 1, 28; *C.-B.* **1908** I, 1920, 1921).

Umwandlungen und Gleichgewichte in den Lösungen der Chromichloridhexahydrate. — Zu S. 436, Ende des ersten Absatzes in diesem Abschnitt. — Die wss. grüne Lsg. erleidet beim Erhitzen auf 185° im Bombenrohr Hydrolyse. Nach 5 Stunden bildet sich grauschwarzes, vielleicht kristallinisches Pulver, bei 210° nach 15 Stunden ein grüner amorpher Nd. (oben schwarzer Beschlag). In grünen Lsgg. von Chromichlorid steigt die Leitfähigkeit (infolge B. blauen Salzes) sofort nach Zusatz einer $Ba(OH)_2$-Lsg. schnell, während in blauen Lsgg. die Leitfähigkeit fällt, die Farbe in Grün übergeht, und sich schließlich ein grünes, rot fluoreszierendes Sol bildet. H. W. Fischer (*Habilitationsschrift, Breslau* **1908**; *C.-B.* **1909** I, 260).

Zu S. 438, Ende des zweiten Absatzes. — Geschwindigkeitskonstante der Umwandlung von Dichlorotetraquochromichlorid in n. HCl bei 18° 0.0016. N. Bjerrum (*Z. anorg. Chem.* **63**, 140; *C.-B.* **1909** II, 1202).

II. Chrom, Chlor und Sauerstoff. — A. *Chromioxychloride.* — Hinter α) in diesem Abschnitt auf S. 439 ist einzufügen:

αα) $Cr_2O_3,7CrCl_3$. *Bzw.* Cr_3OCl_7. — Durch Einw. von geschm. CrO_3 auf $SiHCl_3$ bei 100° im zugeschm. Rohr. Man trennt den braunen Nd. von der Fl., wäscht mit CCl_4 und trocknet. — Braunes sehr leichtes, an der Luft sehr veränderliches Pulver. Ll. in W. unter Zers. und B. einer dichroitischen, in der Durchsicht grünen, in der Aufsicht weinroten Flüssigkeit. Besson u. Fournier (*Compt. rend.* **148**, 1192; *C.-B.* **1909** II, 104). [Analysenangaben fehlen.]

β) $Cr_2O_3,4CrCl_3$. — Gleich hier hinter lies auf S. 439. — β¹) *Wasserfrei.* — Dann füge hinter Abschnitt II, A, β) an:

β²) *Mit 8 Mol. H_2O. Bzw.* $[Cr(H_2O)_5(OH)]Cl_2$. *Monohydroxochromichlorid.* — Entsteht bei Einw. von NaOH auf die Lsg. von $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$. — Monomolekular. Wärmetönung der Rk. $Cr(OH)_2Cl + HCl = Cr(OH)Cl_2 + H_2O$ wenigstens 8060 cal. — Enthält direkt an Cr gebundenes OH. Der Gehalt an 5 Mol. Konstitutions-W. ist wahrscheinlich. N. Bjerrum (*Z. physik. Chem.* **73**, 724; *C.-B.* **1910** II, 867). [Vgl. a. bei $CrCl_3$, $6H_2O$ (S. 1344).]

δ) $Cr_2O_3,CrCl_3$. ββ) *Wasserhaltiges.* — Zu S. 439, Ende. — Analog β²). Wird nur in kleiner Menge gebildet. Ist $Cr(OH)_2Cl$, *Dihydroxychromichlorid*; unter Berücksichtigung des Gehalts an Konstitutionswasser wahrscheinlich $[Cr(H_2O)_4(OH)_2]Cl$. Bjerrum.

C. CrO_2Cl_2. *Chromylchlorid. Bildung.* — Zum ersten Absatz auf S. 441, hinter (7). — 7ª. CrO_3 reagiert mit einer Lsg. von Cl in CCl_4 im zugeschmolzenen Rohr bei 150° oder 175° unter B. von $COCl_2$ und CrO_2Cl_2, das l. in CCl_4 ist, jedoch durch Fraktionieren leicht davon getrennt werden kann. A. Michael u. A. Murphy jr. (*Am. Chem. J.* **44**, (1910) 379).

Zu S. 441, Ende des ersten Absatzes. — 11. Bei langsamem Erhitzen von $(CrO_2)_5Cl_6$ [S. 1346]. Pascal (*Compt. rend.* **148**, 1463; *C.-B.* **1909** II, 178).

Darstellung. — Zu S. 441, Ende. — Man erhitzt $^1/_8$ g-mol. Mengen von CrO_3 und Acetylchlorid (hiervon 10 g Überschuß) in 100 ccm mit 1ccm Eisessig versetztem wasserfreien CCl_4 auf dem Wasserbad in einer $^1/_2$ l-Flasche am Rückflußkühler zum Sieden und dest. nach Lsg. des CrO_3, indem man für je 50 ccm Destillat 50 ccm CCl_4 nachfüllt. Ausbeute 82.43%. Die Trennung des Chromylchlorids vom CCl_4 durch fraktionierte Destillation ist praktisch unmöglich. Der feste dunkelgrüne Rückstand in der Dest.-Flasche besteht hauptsächlich aus Chromiacetat und -chlorid. Auch aus $^1/_2$ g-mol. Mengen von Acetylchlorid (2 Mol.) und K_2CrO_4 (1 Mol.) in 500 ccm CS_2. Eine Rk. findet erst beim Zufügen einiger Tropfen Eisessig statt, wobei die Fl. tiefrot wird und eine Stunde lang von selbst siedet. Man

bringt den Flascheninhalt in ein Büchner-Filter und wäscht völlig mit CS_2. Auf dem Filter bleibt fast nur unangegriffenes K_2CrO_4. Im Filtrate sind im ganzen 3.8% Chromylchlorid der nach $2CH_3COCl + (KO)_2CrO_2 = 2CH_3COOK + CrO_2Cl_2$ ber. Menge. H. S. Fry (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 700, 698).

Chemisches Verhalten. — Zu S. 445, Ende des dritten Absatzes. — Durch Einw. auf 2.25%ige Kautschuk-Lsg. in trocknem CS_2 ensteht dunkelbraunes $2CrO_2Cl_2,C_{10}H_{16}$. D. Spence u. J. C. Galletly (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, 190; *C.-B.* **1911** I, 1583).

Auf S. 445 ist hinter Abschnitt C. einzufügen:

D. *Andere sauerstoffhaltige Chloride.* a) *Chromylsubchloride.* α) $(CrO_2)_3Cl_2$. — Beim Erhitzen von β) [s. dort]. Pascal.

β) $(CrO_2)_5Cl_6$. — Durch Einleiten von trockenem NO in durch W. gekühltes CrO_2Cl_2 nach $5CrO_2Cl_2 + 4NO = (CrO_2)_5Cl_6 + 4NOCl$. Bei Verwendung von CO anstelle von NO verläuft die Rk. langsamer und nur unter Mitwrkg. des Sonnenlichtes. Die M. von kleinen Kristallen wird bei 100° in der Leere getrocknet. — Kristallinisches Pulver aus braunen fettglänzenden Kristallen. D. 2.51. Deutlich magnetisch. Verliert bereits bei 100° in der Leere langsam Cl. Zerfällt unter gewöhnlichem Druck bei 150° in CrO_2Cl_2, Cl und $(CrO_2)_3Cl_2$, bei 180° und darüber in O und $Cr_6O_9Cl_4$. Beim schnellen Erhitzen entsteht vor allem Cl nach $3(CrO_2)_5Cl_6 = 5(CrO_2)_3Cl_2 + 8Cl$, beim langsamen in der Hauptsache CrO_2Cl_2 nach $(CrO_2)_5Cl_6 = (CrO_2)_3Cl_2 + 2CrO_2Cl_2$. An feuchter Luft schnell zerfließlich. L. in W. unter Einw. von Cl zu einer braunen Fl. mit den Eigenschaften der Chromsalze, der H_2CrO_4 und HCl. — Im allgemeinen weniger reaktionsfähig als CrO_2Cl_2. H bildet in der Hitze zunächst HCl, bei etwa 200° HCl und W. Gasförmiges NH_3 reagiert bereits in der Kälte unter B. von NH_4Cl-Dämpfen; weiterhin entwickelt sich O, und es bleibt ein Gemisch von CrO u. Cr_2O_3 zurück. Leitet man in eine äther. Suspension der Verb. feuchtes NH_3-Gas ein, so verwandeln sich die Kristalle unter Entw. von N in ein Gemisch von NH_4Cl mit einem amorphen braungelben Körper [vgl. H¹. auf S. 1335], was darauf deutet, daß die Verb. ein Säurechlorid ist. S in sd. CS_2-Lsg. wirkt nicht ein. H_2S beginnt bei 150° unter Abscheidung von S und B. von HCl zu reagieren, führt bei 250° in HCl, SO_2 und Cr_2O_3 über. Cl reagiert langsam erst über 150°, J bei 125°. Br und sd. PCl_3 wirken nicht. HBr reagiert von 150° ab unter Entw. von HCl und Br. Alkohol wirkt langsam unter B. von Aldehyd. — Gef. 41.5% Cr, 25.1 O, 33.4 Cl (ber. 44.1, 25.3, 33.6). Pascal.

b) $Cr_6O_9Cl_4$. — Aus $(CrO_2)_5Cl_6$ bei 180°. — Gef. 52.2%, 23.5 Cl (ber. 52.17, 23.74). Pascal.

c) $Cr_2O_5Cl_2$. — Hierher der Abschnitt D. von S. 445.

Auf S. 445 ist hinter Abschnitt E. einzufügen:

F. *Chromiperchlorat.* — Kürzere hexagonale Säuren. Polychroismus fast nicht bemerkbar. R. Sabot (*Bull. soc. franç. minér.* **34**, 144; *C.-B.* **1911** II, 1202).

III. Chrom, Chlor und Stickstoff. A. *Chromchlorid-Ammoniake.* — So lies auf S. 445, Z. 4 v. u. und dann weiter:

a) *Chromochlorid-Ammoniake.* — $CrCl_2$ nimmt 6 Mol. NH_3 auf, behält davon im Vakuumexsikkator 3 Mol., die dann wieder aufgenommen werden. Die hellgraue Farbe des trockenen $CrCl_2$ wird nach der NH_3-Adsorption grünblau. W. Peters (*Ber.* **42**, (1909) 4826; *C.-B.* **1910** I, 409).

b) *Chromichlorid-Ammoniake.* — Nun folgen die Angaben auf S. 445 unten.

B. *Ammoniumchromichloride.* — So lies im Anfange von S. 446 und füge dann zu:

a) *Mischkristalle.* — Sowohl k. wie w. Mischung der Lsgg. von NH_4Cl und grünem $CrCl_3,6H_2O$ gibt Rosetten, eingeschnürte Würfel und schließlich gute ebenflächige Würfel von NH_4Cl, die farblos und völlig isotrop sind. Nach dem Eindampfen der reichlich mit starker HCl versetzten Lsg. aber entstehen beim Abkühlen kleine deutlich blaßviolette doppelbrechende in Sektoren geteilte Würfel, die wohl eine Mischung darstellen. J. W. Retgers (*Z. physik. Chem.* **9**, (1892) 390). — Mischkristalle aus NH_4Cl-Lsgg., die violettes $CrCl_3$ enthalten, konnten nicht gewonnen werden. Aber NH_4Cl-Lsgg., die mit dem grünen $CrCl_3,6H_2O$ versetzt sind, scheiden merklich grün gefärbte, aus optisch negativ einachsigen Anwachspyramiden bestehende würfelförmige Mischkristalle ab, die etwas hygroskopisch sind. — Gef. 1.20% Cr (entsprechend 6.15% $CrCl_3,6H_2O$), 64.68 Chlor. A. Johnsen (*N. Jahrb. Miner.* **1903** II, 113).

IV. Chrom, Chlor und Schwefel. A. *Chromichloridsulfate.* a) *Monomolekulare.* $CrClSO_4$ *mit Wasser.* 1. *Grünes.* $CrClSO_4$ *mit 1, 6 oder 8 Mol.* H_2O. — Gleich hier hinter füge auf S. 448, Z. 5 v. o. ein. — *Monochloropentaquochromisulfat.* $[CrCl(H_2O)_5]SO_4,H_2O$.

Zu S. 448, hinter Darst. (5) im Abschnitt IV, A, a, 1). — 6. Man löst Dichlorochromichlorid in gleichen Teilen n. HCl und fällt nach 14 Tagen mit konz. H_2SO_4. Ausbeute 30%. N. Bjerrum (*Z. anorg. Chem.* **63**, (1909) 150).

Zu S. 449, Ende des ersten Absatzes. — Sowohl die genetischen Beziehungen, N. Bjerrum (*Ber.* **39**, 1597; *C.-B.* **1906** II, 94), als auch Farbe, elektrische Leitfähigkeit und Umwandlungsgeschwindigkeit sprechen für die Auffassung der Recoura'schen Verb. als $[CrCl(H_2O)_5]SO_4,H_2O$. Die Best. des molaren Extinktionsquotienten der (mit HCl zur Zurückdrängung der Hydrolyse angesäuerten) Lsg. durch Spektralphotometer gibt Werte, die sich denen nähern, die eine Lsg. von Dichlorochromichlorid infolge der Umwandlung in Monochlorochromichlorid nach 16 Tagen besitzt. Leitfähigkeit in 0.0100 n. Lsg. bei 25° sofort nach dem Lösen in W. 140.0 (ber. aus der Leitfähigkeit des Monochlorochromichlorids 138.5). Die Leitfähigkeit wächst mit der Zeit anfangs schnell, erreicht nach etwa 10 Stunden ein Maximum und sinkt dann asymptotisch auf einen Grenzwert. Die anfängliche starke Steigerung erklärt sich aus der schnellen Abspaltung von Cl, die langsame Abnahme durch die darauf folgende, viel langsamer vor sich gehende Komplexbindung von SO_4. Geschwindigkeitskonstante in der ersten Stunde 0.0080 bis 0.0039. Der Vergleich mit der des Monochlorochromichlorids läßt auf die Konstitution schließen. [Näheres im Original.] N. Bjerrum (*Z. anorg. Chem.* **63**, 140; *C.-B.* **1909** II, 1201).

1^1. $CrClSO_4,5H_2O$. — Hier hinter lies auf S. 449. — α) *Wasserfreie Form von Verb. 1.* — Dann folgt der Abschnitt 1^1 auf S. 449 und darauf:

β) $[Cr(SO_4)(H_2O)_5]Cl$. — Man erhitzt das violette $Cr_2(SO_4)_3,17H_2O$ bei allmählich gesteigerter Temp. so lange auf etwa 80°, bis es gleichmäßig grün geworden ist und nur noch etwa 13.5 Mol. H_2O enthält (aus 20 g violettem Sulfat 16 g grünes), läßt die konz. wss. Lsg. dieser Verb. 3 Std. stehen und sättigt, wobei sie allmählich Änderung in dem Sinne erfährt, daß SO_4-Reste als Jonen fungieren, unter starker Kühlung mit HCl-Gas, wodurch sich die Verb. ausscheidet. — Feines schmutzig grünes Kristallpulver. U. Mk. kleine würfelähnliche Kristalle. Ll. in W. mit grüner Farbe. Aus einer Lsg. mit 20% HNO_3 ist das gesamte Cl mit $AgNO_3$ sofort fällbar. H_2SO_4 wird in 0.3 bis 0.5%ig. Lsg. nicht sofort, in 1 bis 2%ig. nur zu 2% gefällt. In wss. Lsg. ist also Cl als Jon, SO_4 im Kation [s. dagegen Verb. 1) und 1^1, α)]. R. F. Weinland u. Th. Schumann (*Z. anorg. Chem.* **58**, 176; *C.-B.* **1908** II, 143).

	Berechnet	Weinland u. Schumann Gefunden		
Cr	19.04	18.34	18.96	18.43
Cl	12.95	13.08	13.34	12.92
SO_4	35.01	32.7	34.1	33.3

b) *Dimolekulares.* $[Cr(H_2O)_6](SO_4)_2[CrCl_2(H_2O)_4],2H_2O$. *Dichlorotetraquochromihexaquochromisulfat.* — In den Abschnitt A,b) auf S. 450 an den entsprechenden Stellen einzufügen. — 20 g $Cr(NO_3)_3,9H_2O$ und 16 g Dichlorochromichlorid in 25 ccm k. W. werden unter Wasserkühlung mit 10 ccm konz. H_2SO_4 gefällt. Waschen mit einer Mischung von 20 ccm Wasser und 10 ccm H_2SO_4, dann A. und Liegen in trockener Luft. Ausbeute 77%. — HNO_3-saure Lsg. wird durch $AgNO_3$ nicht sofort gefällt. Dagegen fällt ein kleiner Überschuß von $BaCl_2$ sofort H_2SO_4 völlig. Verliert über H_2SO_4 in der Luftleere in 14 Tagen kaum 1‰ an Gewicht. Gibt beim Erhitzen im offenen Tiegel auf 85° in 4 Stunden 1.3, in 9 Stunden etwa 2, in 18 Stunden 3.5 Mol. H_2O ab. Nach 4-stündigem Erhitzen etwas langsam l., und in kalter 1‰-Lsg. in verd. HCl nach Zusatz von $BaCl_2$ erst nach 1 Stunde getrübt, nach 3 Stunden ziemlich vollständig gefällt. Nach 9-stündigem Erhitzen noch schwerer l. und auf Zusatz von $BaCl_2$ nach 1 Tag noch bei weitem nicht vollständig gefällt. Schm. beim Erhitzen im geschlossenen Gefäß auf 85° nach 8 Stunden. — Gef. 17.97% Cr, 11.96 Cl (ber. 17.87, 12.15). Niels Bjerrum u. G. Hirschfeldt Hansen (*Z. anorg. Chem.* **63**, 151; *C.-B.* **1909** II, 1202).

Chrom und Brom.

Auf S. 453 ist hinter Abschnitt B. einzufügen:

B[1]. *Chromylbromid.* — Bisher nicht isoliert. — Die Möglichkeit der B. in unbeständiger gelber Lsg. ist gegeben durch folgende vier Rkk.: 1. und 2. Fügt man eine Lsg. von wasserfreiem HBr in CCl_4 zu wenig trocknem CrO_3 oder zu sehr verd. Chromylchlorid-Lsg., so tritt eine permanganatrote, langsam in Orange übergehende Farbe auf: $CrO_3 + 2HBr = CrO_2Br_2 + H_2O$ bzw. $CrO_2Cl_2 + 2HBr = CrO_2Br_2 + 2HCl$. — 3. Die Wrkg. von CrO_3 und Acetylbromid bei Ggw. von Eisessig aufeinander geht nach der Gleichung $(HO)_2CrO_2 + 2CH_3COBr = CrO_2Br_2 + 2CH_3COOH$ vor sich. — 4. Tropft man einen Tropfen Acetylbromid zu einer Lsg. von einem Tropfen Chromylchlorid in 500 ccm CCl_4, so tritt eine permanganatrote in fünf Minuten verschwindende Färbung auf: $CrO_2Cl_2 + 2CH_3COBr = CrO_2Br_2 + 2CH_3COCl$ (sehr empfindliche Rk.). — Bei der Einw. von Acetylbromid (41 g)-Lsg. in CCl_4 (100 ccm) auf CrO_3 (12.5 g) unter Zufügung von 1 ccm Eisessig wird intermediär wohl CrO_2Br_2 gebildet, was aus Farbenerscheinungen hervorgeht; die Ausbeute würde 25% betragen. Beim Überdestillieren jedoch erhält man keine flüchtige Cr-Br-Verb.; der feste grüne Rückstand der Destillationsflasche besteht aus 27.72% CrO_3, 12.78% Chromacetat und -bromid, 25.60% von kombiniertem Bromid. H. S. Fry (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 700).

G. *Chromibromidsulfate.* — Gleich hier hinter lies auf S. 453. — a) $CrBrSO_4$, $6H_2O$. *Bzw.* $[CrBr(H_2O)_5]SO_4,H_2O$. *Monobromopentaquochromisulfat.* — 1. Nach Werner u. Huber [s. S. 453; die Angaben von dort sind hier einzufügen]. Man löst 15 g violettes Chromisulfat in 5 ccm w. HBr, D. 1.78, und ein wenig W., läßt zwei Tage über H_2SO_4 in der Leere stehen, trocknet auf Thon, löst in ein wenig W., fällt unter Eiskühlung tropfenweise mit 3 ccm H_2SO_4, wäscht mit A. und trocknet an der Luft. — 2. Man versetzt die Lsg. von 10 g Dibromochromibromid in 7 ccm W. mit einer Mischung von 2.5 g H_2SO_4 und 2 g W., stellt in einen Vakuumexsikkator über H_2SO_4, filtriert, wäscht mit A. und trocknet an der Luft. In einem Tage 3.2 g. — Nach (1) hellgrün voluminös; kleine zerrissene dünne Blätter. — Das W. ist ziemlich fest gebunden. Verliert in einer Woche über H_2SO_4 in der Luftleere nur 0.14 Mol. Enthält weder Hexaquochrominoch Dibromotetraquochromionen, da die Lsg. in wenig verd. HCl durch Sättigen mit HCl nicht gefällt wird. N. Bjerrum u. G. Hirschfeldt Hansen (*Z. anorg. Chem.* **63**, 157; *C.-B.* **1909** II, 1202).

b) $Cr_2Br_2(SO_4)_2.12H_2O$. *Bzw.* $[Cr(H_2O)_6](SO_4)_2.[CrBr_2(H_2O)_4],2H_2O$. *Dibromotetraquochromihexaquochromisulfat.* — 2 g violettes Hexaquochromisulfat in 2 ccm W. und 2.2 g Dibromotetraquochromibromid in 2 ccm 10%ig. H_2SO_4 geben beim Mischen einen Nd., dessen Menge beim Zusatz von 1 ccm konz. H_2SO_4 unter Kühlung mit Eiswasser erheblich vermehrt wird. Abfiltrieren nach 2 Stunden, Waschen mit A. und Trocknen an der Luft. Ausbeute 74%. — Kristallinisch. Sättigt man eine Lsg. von 1 g in 5 ccm W. mit HCl unter Kühlung mit W., so entsteht ein Nd. von 0.75 g und ein hellgrünes Filtrat. Sowohl das Hexaquochromion als auch das Dibromotetraquochromion werden ziemlich vollständig mit HCl gefällt, als Hexaquochromichlorid und als Dibromotetraquochromichlorid. Bjerrum u. Hirschfeldt Hansen.

	Bjerrum u. Hirschfeldt Hansen					Bjerrum u. Hirschfeldt Hansen
	Berechnet	Gefunden				
a)		nach (1)	(2)		b) Berechnet	Gefunden
Cr	15.51	15.81	15.71	15.66	Cr 15.51	15.70
Br	23.79	23.57	23.65	23.9	Br 23.79	23.67

Das zweite Prod. nach (2) unter a) wurde nicht mit A. gewaschen. Bjerrum u. Hirschfeldt Hansen.

Chrom und Jod.

Auf S. 455 ist hinter Verb. C. einzufügen:

C[1]. *Chromyljodid*[?] — Bei der Einw. von CrO_3 auf Acetyljodid ist kein deutliches Zeichen für die B. von Chromyljodid zu erkennen. H. S. Fry (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 701).

Chrom und Phosphor.

C. *Chromphosphate.* a) *Chromophosphat.* $Cr_3(PO_4)_2$. — Auf S. 457 ist auf Z. 1 von Abschnitt C, a) vor „mit Wasser" einzufügen. — Natürlich als *Phosphorchromit.* Grüne Massen. C. U. Shepard (*Contrib. to Miner.*, **1877**; *Bull. soc. franç. minér.* **1**, (1878) 140).

d) *Chromimetaphosphat.* $Cr(PO_3)_3$. — Zu S. 459, Ende des ersten Absatzes. — Läßt man gesättigte Chromalaun-Lsg. in der Kälte auf unl. $NaPO_3$ wirken, so nimmt letzteres langsam Cr auf. Behandelt man 8 g $NaPO_3$ mit 300 ccm konz. Chromalaun-Lsg. bei 70° unter Rühren, so hat sich nach kurzer Zeit sämtliches $NaPO_3$ gelöst. (Die Lsg. bleibt beim Kochen, auch beim gleichzeitigen Verdünnen klar.) Werden mit dieser Lsg. 9 g $NaPO_3$ vier Tage lang bei gewöhnlicher Temp. durchgerührt, so weist das tiefgrüne Umsetzungsprod. nach dem Absaugen und Waschen mit W. und nach Erhitzen auf 350° 12.3% Cr auf. J. Müller (*Beiträge zur Kenntnis der Metaphosphate, Dissert., Berlin* [Technische Hochschule] **1906**, 26).

Auf S. 459 ist hinter Verb. d) einzufügen:

e) *Chromtriphosphate*[?] — Chromsalze geben mit Natriumtriphosphat amorphe und krist., unter letzteren grüne und violette Verbb. [Qualitativ gef.; nicht weiter untersucht.] P. Glühmann (*Beitrag zur Kenntnis der Triphosphorsäure und ihrer Salze, Dissert., Berlin* **1899**, 43).

Chrom und Kohlenstoff.

III. Derivate der Essigsäure. A. *Chromoacetat.* $Cr(C_2H_3O_2)_2.H_2O$. — Zu S. 464, Z. 1 v. o. — Man bringt in einen Kolben von 3 bis 4 l Inhalt 45 g gepulvertes $K_2Cr_2O_7$, 150 g Zinkgranalien, 270 ccm HCl und 180 ccm ausgekochtes W., setzt, ehe die heftige Rk. zu Ende ist, einen Stopfen mit zwei Glasröhren auf, leitet durch die eine CO_2 ein, drückt, wenn die Rk. beendigt ist (Blaufärbung) durch die andere Röhre die Fl. unter Vermehrung des CO_2-Drucks nach dem Passieren eines Glaswolle-Filters in überschüssige

Natriumacetat-Lsg. und wäscht die sich abscheidenden kleinen roten Nadeln durch Dekantieren mit ausgekochtem oder mit CO_2 gesättigtem W., bis $AgNO_3$ keine Rk. mehr gibt. J. Voisin (*Rev. Mét.* **7**, (1910) 1146).

B. *Chromiacetate.* a) *Basische.* — Auf S. 464 ist vor den letzten Absatz einzuschieben:

δ) $Cr_2(OH)_3(C_2H_3O_2)_3$. δ[1]) *Wasserfrei.* — Man läßt δ[2]) über H_2SO_4 verwittern. — Gef. 31.0% Cr, 20.9 C (ber. 31.36, 21.67). E. Gussmann (*Z. anorg. Chem.* **69**, (1911) 219).

δ[2]) *Mit 9 Mol. H_2O.* — [Konstitution im Original.] — 1. Man löst 10.0 g Diacetat der Acetatotrichrombase [S. 1352] in 15.0 g W. und 10.0 g Pyridin, erhitzt am Rückflußkühler einen halben Tag lang zum Sieden, läßt erkalten, die tief violette Mutterlauge (nach Abscheidung einer großen Menge des graugrünen Acetats der oben genannten Pyridinbase) mehrere Wochen lang stehen [Einzelheiten im Original], befreit die violette Verb. von begleitendem graugrünen Acetat durch Waschen mit k. W., streicht auf Thon und läßt höchstens eine halbe Stunde über H_2SO_4 stehen. So in bester Ausbeute. — 2. Man verdampft die wss. Lsg. von 50 g Diacetat der Trichrombase in etwa 2 l W. auf dem Wasserbade zur Trockne, löst den Rückstand in 2 l W., verdampft und wiederholt dies mindestens zehnmal, bringt die erhaltene violette Lsg. auf etwa 500 ccm und läßt über H_2SO_4 verdunsten. — U. Mk. violette vierseitige spitzige Doppelpyramiden. Verwittert leicht über H_2SO_4 unter Verlust des sämtlichen W. ohne Änderung der Farbe (Gew.-Verlust 32.41 bzw. 32.56% H_2O, ber. 32.80) [s. a. δ[1])]. Mol.-Gew. in Phenol durch die Gefrierpunktserniedrigung 363.3 (theoret. 332.3). Swl. in k. W., so wl. in h. W., daß die Farbe kaum violett wird. Bei längerem Kochen mit W. entsteht eine grüne Lsg., wobei sich aber $Cr(OH)_3$ abscheidet. L. in Phenol violett. L. in verd. Säuren. Konz. HCl löst zunächst violett; die Lsg. wird unter B. von Chromichlorid schnell grün. E. Gussmann (a. a. O., 217).

	Berechnet	Gussmann Gefunden	
Cr	21.08	20.81	20.91
C	14.56	14.4	14.8
H	6.12	6.04	5.75

δ[3]) *Mit nicht angegebenem Wassergehalt.* — Man setzt mit Natriumacetat die $^2/_3$- oder $^1/_2$-basischen Chromisulfate bei solcher Konz. um, daß die angewandte und die durch die Rk. entstehende Menge des W. eben genügt, um Na_2SO_4 bei etwa 34° in Lsg. zu halten. [Näheres im Original.] — Die wss. Lsg. scheidet leicht $Cr(OH)_3$ ab. Zusatz von Essigsäure macht haltbarer unter B. von $^2/_3$-basischem Acetat. E. de Haën (*D. R.-P.* 190451 (1906); *C.-B.* **1908** I, 498).

ε) *Grünes basisches Acetat von nicht näher bestimmter Formel.* — Man trocknet $[Cr_3(C_2H_3O_2)_6OH](C_2H_3O_2)_2,2H_2O$ im Luftbad bei 100° bis 110° und behandelt mit W. — Der Rückstand ist ein amorphes grünes Pulver Verliert in der Leere über H_2SO_4 einen Teil des H_2O und etwas Essigsäure (25.49% Cr, 26.1% C, also $Cr : C_2H_3O_2 = 1 : 2.21$). Wl. in W. L. in Phenol mit grüner Farbe. — Gef. 24.53% Cr, sodaß $Cr : C_2H_3O_2 = 1 : 2.27$. E. Gussmann (a. a. O., 220).

a[1]) *Chromylacetat.* — Man fügt eine Lsg. von Chromylchlorid in CCl_4 zu gepulvertem in CCl_4 suspendiertem Silberacetat, filtriert und trocknet im Vakuumexsikkator. Man erhält ein Gemenge von AgCl mit der gesuchten Verb. — Braunes glänzendes Pulver. Zerfließlich. Schnell durch W. hydrolysiert. Ein Lösungsmittel zur völligen Trennung vom AgCl wurde nicht gefunden. — Gef. 68.79% AgCl, 31.08 Chromylacetat. H. S. Fry (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 702).

b) *Normales.* $Cr(C_2H_3O_2)_3$. — Gleich hier hinter lies im letzten Absatz auf S. 464. —

b[1]) *Allgemeines und Verschiedenes.*

Zu S. 465, Ende des ersten Absatzes. — Absorptionsspektrum: Jones u. Strong (*Physikal. Z.* **10**, 499; *C.-B.* **1909** II, 961). Die elektrische Leitfähigkeit beträgt nach A. P. West u. H. C. Jones (*Am. Chem. J.* **44**, (1910) 536) [Temp.-Koeffizienten im Original]:

v		4	8	32	128	512	2048
μ_v	35°	39.0	44.5	55.5	62.4	74.4	91.8
μ_v	50°	49.5	53.6	71.1	81.0	97.5	120.2
μ_v	65°	58.5	65.5	89.0	111.3	135.1	169.1

Hinter den ersten Absatz auf S. 465 ist einzufügen:

b[2]) *Wasserfrei.* — Man löst CrO_3 in Essigsäureanhydrid, erhitzt zum Kochen, kühlt, fügt CCl_4 hinzu, filtriert, wäscht mit CCl_4 und trocknet bei 100°. — Leicht zerfließlich, l. in W., A. und h. Essigsäureanhydrid. — Gef. 22.96% Cr (ber. 22.73). Fry.

b[3]) *Wasserhaltig.* — Nun folgen α) und β) auf S. 465 bis 466.

β) *Mit 5 bzw. 6 Mol. H_2O.* $[Cr(OH_2)_6](O.CO.CH_3)_3$. *Hexaquochromacetat.* — Zu S. 465, hinter Darst. (3) unter β). — 4. Scharf abgesaugtes, aber noch feuchtes Dihydroxotetraquochromisulfat wird in einer Schale mit Eisessig übergossen und mit dem Spatel gut verrieben, wobei sich die Mischung stark erwärmt und in eine grauviolette Kristallmasse verwandelt, die durch Aufstreichen auf Thonplatten von der Mutterlauge befreit wird. Die filtrierte Lsg. des Prod. in k. W. versetzt man unter Kühlung mit entwässertem Natriumacetat, wobei sich die Verb. in feinen nadeligen Kristallen ausscheidet. Aus 5 g Sulfat werden etwa 3 g Acetat erhalten. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus möglichst wenig essigsäurehaltigem W. und Fällen mit Natriumacetat vollkommen rein. Absaugen, Waschen mit A., Trocknen über H_2SO_4 im Exsikkator. — 5. Frisch gefälltes, scharf abgesaugtes Chromihydroxyd wird mit der ber. Menge Eisessig verrieben, und der entstandene graulilafarbige Brei auf Thon abgepreßt. Reinigung wie bei (4). Werner (*Ber.* **41**, (1908) 3447).

Zu S. 465, Z. 10 von Abschnitt β). — Blauviolette flache nadelige Kristalle. Werner.

Zu S. 465, Z. 10 v. u. — Ll. in W. Die konz. Lsg. zeigt im auffallenden Lichte blaue, im durchgehenden rote Farbe. In verd. wss. Lsg. hydrolisiert, sodaß die Lsg. sauer reagiert. Auf Zusatz von Na_2SO_4 scheidet sich Dihydroxotetraquochromisulfat aus, sodaß die Hydrolyse bis zu einem gewissen Betrag durch $[Cr(OH_2)_6](O.CO.CH_3)_3 \rightleftarrows [Cr(OH)_2(OH_2)_4]O.COCH_3 + 2HOOC.CH_3$ auszudrücken ist. Beim längeren Stehen verändert sich die Farbe der Fl. von gelbgrün nach violett; die Lsg. gibt dann mit Na_2SO_4 keinen Nd. mehr. Werner.

		Werner	
		nach (1)	(2)
	Berechnet	Gefunden	
Cr	15.43	15.28	15.51
C	21.36	21.33	21.25
H	6.20	6.48	6.19

G. *Chromiacetonitrate.* — Zu diesem Abschnitt auf S. 467 bis 468. — Die Verbb. von Schützenberger konnten trotz zahlreicher Verss. nicht erhalten werden. Werner.

Auf S. 468 ist vor den letzten Absatz einzufügen:

K. *Acetatochrombase und ihre Salze.* a) *Acetatochrombase.* $[Cr_3(C_2H_3O_2)_6](OH)_3$. — Man zerreibt in einer konz. Lsg. des Chloridacetats [S. 1356] etwas überschüssiges Ag_2O und filtriert nach kurzer Zeit. — Nur in saurer Lsg,

beständig. Beim Verdunsten entsteht c, β^3) [s. unten]. Scheidet mit H_2PtCl_6 das charakteristische Chloroplatinat aus. R. F. Weinland (*Ber.* **41**, 3236; *C.-B.* **1908** II, 1235).

Analoges wie hier und im folgenden gilt von der *Formiato-* und *Propionatochrombase* und ihren Salzen. [Vgl. die unter K. angeführte Literatur, sowie K. Höhn (*Über Salze einer grünen und einer violetten Propionatochrombase, Dissert., Tübingen (Ulm)* **1910**); Weinland u. Höhn (*Z. anorg. Chem.* **61**, (1910) 158).]

b) *Chromat der Acetatochrombase.* $[Cr_3(C_2H_3O_2)_6(OH)(H_2O)]CrO_4,6H_2O$. — 1. Man löst 3.6 g der Verb. h,γ) in wenig W., fügt 2 g Ag_2CrO_4 und 1 g CrO_3 zu, filtriert von AgCl ab und dampft ein. P. Dinkelacker (*Über Salze einer Acetato- u. Formiatochrombase, Dissert., Tübingen* **1909**, 52). — 2. Aus konz. Lsg. von $[Cr(C_2H_3O_2)_6(OH)_2]Cl,8H_2O$ (1 Mol.) durch Umsetzung mit Ag_2CrO_4, Filtrieren, Lösen von Chromsäure (2 Mol.) im Filtrat und Auskristallisieren über H_2SO_4. — Dunkelschwarzgrüne, gut ausgebildete, teils recht-, teils spitzwinklige dicke Tafeln. — Gef. 6.25% Cr^{VI}, 27.20 Gesamt-Cr, 47.8 $C_2H_3O_2$ (ber. 6.77, 27.09, 46.01). R. F. Weinland u. P. Dinkelacker (*Ber.* **42**, (1909) 2997); Dinkelacker.

c) *Acetate der Acetatochrombase.* α) *Monoacetat.* $[Cr_3(C_2H_3O_2)_6(OH)_2]C_2H_3O_2,xH_2O$. α^1) *Mit 4 Mol. H_2O.* — Aus der Lsg. von α^2) in Aceton. — Lange Prismen. Weinland u. Dinkelacker; Dinkelacker (*Dissert.*, 38).

α^2) *Mit 6 Mol. H_2O.* — Aus der Lsg. von c, β) in wenig W. durch Verdunsten an der Luft. Die Mutterlauge riecht nach Essigsäure. — Vier- und sechsseitige Täfelchen. Weinland u. Dinkelacker; Dinkelacker.

	Berechnet α^1)	Weinland u. Dinkelacker Gefunden	Berechnet α^2)	Weinland u. Dinkelacker Gefunden
Cr	23.15	23.16	21.97	21.82
$C_2H_3O_2$	61.16	63.3	58.07	59.8

β) *Diacetat.* $[Cr_3(C_2H_3O_2)_6(OH)(H_2O)](C_2H_3O_2)_2,xH_2O$. β^1) *Mit 1 Mol. H_2O.* — Man versetzt h. wss. Lsg. des Dichromatacetats mit etwas mehr als der ber. Menge Bleiacetat, filtriert, sättigt (zur Beseitigung des überschüssigen Pb) mit H_2S und verdampft das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne. — Grünes Pulver. Weinland u. Dinkelacker; Dinkelacker.

β^2) *Mit 3 Mol. H_2O.* — Man läßt eine Lsg. von β^1) in 90%ig. Essigsäure an der Luft stehen unter zeitweiligem Zusatz von Eisessig, damit sie während der Abscheidung der Verb. nicht eintrocknet. — Sehr kleine, grüne, schlecht begrenzte Blättchen. Nur einzelne zeigen rhombischen Umriß. Die wss. Lsg. reagiert sauer. Weinland u. Dinkelacker; Dinkelacker.

	Berechnet β^1)	Weinland u. Dinkelacker Gefunden	Berechnet β^2)	Weinland u. Dinkelacker Gefunden	
Cr	22.95	23.35	21.80	21.82	21.67
$C_2H_3O_2$	69.30	69.40	65.82	66.1	67.1

β^3) *Mit 4 Mol. H_2O(?).* — Ist ein Gemenge von α) und β). Weinland u. Dinkelacker. — 1. Die Lsg. der freien Acetatochrombase [S. 1351] behält ihre alkal. Rk. nicht bei, sondern wird allmählich neutral und schließlich schwach sauer. Beim Verdunsten liefert die Lsg. zunächst etwas Silberacetat und dann β^3). — 2. Man fügt zu konz. Lsgg. eines der Chromatacetate etwas mehr als die ber. Menge Bleiacetat, filtriert vom Bleichromat sorgfältig ab, beseitigt den Bleiüberschuß mit H_2S und konz. die Lsg. auf dem Wasserbad bis zur Sirupdicke. Impfen mit dem nach (1) erhaltenen Salz liefert reichliche

Abscheidung von β[3]). — Hellgrünes fein kristallinisches Pulver. U. Mk. vier- und sechsseitige Täfelchen. Verliert schon bei gewöhnlicher Temp. Essigsäure [s. Analyse]. — Gef. 21.21 und 21.56% Cr, 61.7 $C_2H_3O_2$ (ber. 21.26, 64.2). Weinland.

γ) *Triacetat.* $[Cr_3(C_2H_3O_2)_6(H_2O)_2](C_2H_3O_2)_3,H_2O$. — Aus der auf dem Wasserbade scharf getrockneten Verb. β[1]) durch Auflösen in wasserfreiem Eisessig und Eingießen der Lsg. in wasserfreien Ae., Waschen mit wasserfreiem Ae., dann Bzl. und Trocknen über H_2SO_4. — Grünliches Pulver. Weinland u. Dinkelacker; Dinkelacker (*Dissert.*, 40).

		Weinland u. Dinkelacker		
	Berechnet	Gefunden		
Cr	21.00	21.08	20.90	20.80
$C_2H_3O_2$	71.60	73.6	67.9*	

* Wahrscheinlich zu niedrig, weil nicht sorgfältig genug mit Bzl. gewaschen wurde, wodurch beim Verdunsten des Ae. Wasserdampf auf der Verb. niedergeschlagen wurde und Verlust an $C_2H_3O_2$ eintrat. Weinland u. Dinkelacker.

d) *Chromatacetate der Acetatochrombase.* α) *Semichromatacetat.* $[Cr_3(C_2H_3O_2)_6(OH)(H_2O)]^1/_2CrO_4,C_2H_3O_2,4H_2O$. — Aus konz. wss. Lsg. von 1 Mol. Dichromatacetat durch $1^3/_4$ Mol. Bleiacetat, Filtrieren, Verdunstenlassen über H_2SO_4 bis zur Sirup-Konsistenz und Umkristallisieren aus W. Bei Anwendung von $1^1/_2$ Mol. Bleiacetat entsteht daneben auch β). — Dunkelschwarzgrüne, fast stets aggregierte Säulen. Die wss. Lsg. reagiert ganz schwach sauer. Weinland u. Dinkelacker; Dinkelacker (*Dissert.*, 32).

		Weinland u. Dinkelacker	
	Berechnet	Gefunden	
Cr^{VI}	3.55	3.75	
Cr (gesamt)	24.84	24.91	24.90
$C_2H_3O_2$	56.25	55.60	

β) *Monochromatacetat.* $[Cr_3(C_2H_3O_2)_6(H_2O)_2]CrO_4,C_2H_3O_2,2.5H_2O$. — 1. Aus Dichromatacetat durch Umkristallisieren aus mehr W. als bei δ). Weinland, b) durch Lösen von 10.0 g in 25 g W. und Kristallisieren über H_2SO_4. Weinland u. Dinkelacker; Dinkelacker (*Dissert.*, 31). — 2. Man setzt zu 1 Mol. des Dichromatacetats in konz. wss. Lsg. 1 Mol. Bleiacetat und scheidet aus dem Filtrat β) ab. Weinland u. Dinkelacker; Dinkelacker. — 3. Aus einer Lsg. von $Cr(OH)_3$ in Eisessig unter Zusatz von Chromsäure. Weinland; M. Fiederer (*Über Salze einer Acetato- und einer Propionatochrombase, Dissert., Tübingen* (*Würzburg*) **1908**, 41). — 4. Man erwärmt 5 g CrO_3 mit etwa 50 g Eisessig mehrere Stunden auf dem Wasserbade, löst die sich ausscheidende Verb. ε[3]) in neuen Mengen Eisessig, dampft wieder ein und wiederholt dies mehrmals. Fiederer. — 5. Durch Umkristallisieren von γ). Weinland u. Dinkelacker; Dinkelacker. — Teils kleine grüne, teils große dunkelschwarzgrüne, sehr gut ausgebildete Kristalle. Sechsseitige Säulen oder ebensolche Platten. Weinland. Dinkelacker.

			Weinland u. Dinkelacker			Weinland			
			Gefunden						
	Berechnet	nach	(1, b)	(2)	(5)	(3)	(4)	Fiederer	
Cr^{VI}	6.80		6.72	6.62	6.82	6.60	6.85	6.76	6.85
Cr (gesamt)	27.20		26.8			27.16	27.20	27.13	27.2
$C_2H_3O_2$	53.88		55.1			53.10	52.90	53.6	52.9

γ) *Sesquichromatacetat.* $[Cr_3(C_2H_3O_2)_6(H_2O)_2]HCrO_4,^1/_2CrO_4,C_2H_3O_2$. — 1. Die beim Zerreiben des Dichromats mit wenig W. entstehende teilweise Lsg. erstarrt mit dem Rest plötzlich zu einem Brei. Man löst in möglichst wenig k. W. und läßt über H_2SO_4 stehen. Th. Schuhmann (*Über*

Chromiaquoverbb., *Dissert.*, *Tübingen* (*Würzburg*) **1908**, 53). — 2. Man trägt in etwa 15 g W. so lange Dichromatacetat portionenweise ein wie es sich löst (etwa 10 g). — Bald beginnt die Kristallisation des dunkelolivengrünen Salzes. Weinland u. Dinkelacker; Dinkelacker (*Dissert.*, 30). U. Mk. gelbgrüne längliche Tafeln von rhomboidalem Umriss. Die wss. Lsg. reagiert sauer; $Pb(C_2H_3O_2)_2$ fällt $PbCrO_4$. Schumann. — Gef. 10.04% Cr^{IV}, 29.71 Cr gesamt, 52.12 u. 53.60 $C_2H_3O_2$ (ber. 10.65, 30.05, 52.91). Dinkelacker. Gef. 10.07 u. 9.99% Cr^{VI}, 29.51 Cr gesamt. Schumann.

δ) *Monodichromatacetat.* $[Cr(C_2H_3O_2)_6,H_2O]\,{}^1/_2\,Cr_2O_4,\,{}^1/_2Cr_2O_7,C_2H_3O_2,\,1.5HO_2$. — Zerreibt man das Dichromatacetat mit wenig W., so löst es sich zunächst auf, sehr bald aber scheidet sich δ) aus. — Olivgrüne längliche Täfelchen von rhombischem Umriß. — Gef. 10.04% Cr^{VI}, 29.70 Gesamt-Cr, 52.12 $C_2H_3O_2$ (ber. 10.05, 30.05, 52.91). Weinland.

ε) *Dichromatacetate.* ε[1]) $[Cr_3(C_2H_3O_2)_6,H_2O]Cr_2O_7,H_2O,{}^2/_3C_2H_3O_2$. — Aus ε[3]) durch Trocknen über H_2SO_4 bis zur Gewichtskonstanz. Weinland u. Dinkelacker; Dinkelacker. [S. dagegen ε[2]).]

	Berechnet	Weinland u. Dinkelacker Gefunden	
Cr^{VI}	13.0	13.1	
Cr (gesamt)	32.50	32.57	32.53
$C_2H_3O_2$	49.07	48.6	49.1

ε[2]) $[Cr_3(C_2H_3O_2)_6,H_2O]Cr_2O_7,C_2H_3O_2$. — Durch Trocknen von ε[3]) über H_2SO_4 bis zur Gewichtskonstanz. — Gef. 12.99 Cr^{VI}, 32.00 Cr gesamt (ber. 12.97, 32.42). Weinland. [S. dagegen ε[1]).]

ε[3]) $[Cr_3(C_2H_3O_2)_6,H_2O]Cr_2O_7,H_2O,C_2H_3O_2$. — Man übergießt 1 T. Chromsäure mit 2 T. Eisessig (dem gewöhnlichen nicht ganz reinen, Weinland u. Dinkelacker) und unterstützt die von selbst eintretende Rk. durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade, bis sich nicht mehr CO_2 entwickelt, fügt nach dem Erkalten noch eine geringe Menge Eisessig hinzu, wäscht den Kristallbrei auf der Nutsche mit Eisessig und trocknet über Natronkalk. So direkt rein. Ausbeute sehr gut. [So auch bei Th. Schumann (*Dissert.*, 53).] — Im auffallenden Lichte braunschwarze, u. Mk. braungrüne kleine doppelbrechende vierseitige Prismen mit Domen. Weinland. [S. a. Fiederer (*Dissert.*, 39).]

	Berechnet	Weinland	Weinland u. Dinkelacker Gefunden	
Cr^{VI}	12.68	12.71		
Cr (gesamt)	31.70	31.64		32.0
$C_2H_3O_2$	50.27	50.20		50.1

e) *Nitrat.* $[Cr_3(C_2H_3O_2)_6(OH)_2]NO_3,6H_2O$. *Hexaacetatodioltrichromnitrat.* — Man löst gleiche Mengen von frisch gefälltem (aus $CrCl_3$-Lsg. durch NH_3, gut ausgewaschen) $Cr(OH)_3$ in 1 Mol. HNO_3 und 6 Mol. Eisessig, vereinigt die beiden Lsgg., konz. die grünlich violette Fl. auf dem Wasserbade so lange, bis sie rein dunkelgrün geworden ist, läßt 24 Stunden stehen, krist. zweimal aus w. W. um und trocknet über H_2SO_4 im Exsikkator. Bei andern Verhältnissen von HNO_3 und Essigsäure erhält man immer das gleiche Salz. Bei äquimol. Mengen wird eine dicke grüne Lsg. erhalten, aus der sich auch bei längerem Stehen keine Kristalle abscheiden. — Kleine dunkelgrüne, büschelförmig vereinigte Blättchen. Verliert bei 100° H_2O völlig ohne tiefer gehende Zers. Beim Umkristallisieren aus W. wird e) zurückgewonnen. Die wss. Lsg. reagiert neutral. Werner.

	Berechnet	Werner Gefunden	
Cr	21.86	22.10	22.01
C	20.17	20.08	19.91
N	1.97	2.07	
H_2O	15.12	14.98	

f) *Nitratacetat.* $[Cr_3(C_2H_3O_2)_6(OH)(H_2O)]NO_3.C_2H_3O_2.1.5H_2O$. — 1. Aus dem Diacetat durch Lösen in etwa 50%iger Essigsäure mit einem geringen Überschuß von HNO_3. Weinland u. Dinkelacker; Dinkelacker (*Dissert.*, 48). — 2. Man fügt zur konz. Lsg. eines der Chromatacetate etwas überschüssiges Bleiacetat, filtriert, fällt überschüssiges Pb durch H_2S, konz. die Lsg. auf dem Wasserbade und fügt HNO_3 in geringem Überschuß zu. Weinland. — 3. Aus dem Dichromatacetat durch Umsetzung mit der zur Fällung der Chromsäure nötigen Menge Bleinitrat. — 4. Beim Erhitzen von violettem $Cr(NO_3)_3$ mit Eisessig. Weinland u. Dinkelacker; Dinkelacker. — Grüne längliche sechsseitige Täfelchen. Weinland; Weinland u. Dinkelacker.

	Berechnet	nach Weinland (2)	Weinland u. Dinkelacker Gefunden (4)
Cr	22.55	22.70	22.8
NO_3	8.94	9.31	
$C_2H_3O_2$	59.60	57.75	

g) *Sulfat.* $[Cr_3(C_2H_3O_2)_6(OH)_2]^1/_2SO_4.8H_2O$. — Aus dem Diacetat [S. 1352] durch Lösen in etwas mehr als der ber. Menge verd. H_2SO_4. — Derbe Säulen oder kleine dünne Blättchen. — Gef. 20.93% Cr, 47.80 $C_2H_3O_2$, 7.2 SO_4 (ber. 21.23, 48.08, 6.52). Weinland u. Dinkelacker; Dinkelacker (*Dissert.*, 49).

h) *Chlorid.* $[Cr_3(C_2H_3O_2)_6(OH)_2]Cl, xH_2O$. *Hexaacetatodioltrichromchlorid* [Werner]. α) *Mit 3 Mol. H_2O.* — Aus β) bei 60°. — Verliert bei 100° 3 Mol. H_2O (gef. 8.51%; ber. 8.55). Tiefer gehende Veränderung findet dabei nicht statt, da durch Umkristallisieren aus W. α) wiedergewonnen wird. — Gef. 24.35% Cr (ber. 24.60). Werner.

β) *Mit 6 Mol. H_2O (?).* — Hat 8 Mol. H_2O. Weinland u. Dinkelacker. — Man löst $Cr(OH)_3$ (aus $CrCl_3$-Lsg. durch NH_3, gut ausgewaschen) in 1 Mol. HCl und 6 Mol. Eisessig, konz. auf dem Wasserbade und trocknet nach 24 Stunden auf Ton. — Dunkelgrüne (bis 6 mm große) dicke prismatische Kristalle. Verliert bei 60° 3 Mol. H_2O (gef. 8.33%, ber. 7.85%), den Rest bei 100°. Ll. in W. mit neutraler Reaktion. Werner.

	Berechnet	Werner Gefunden	
Cr	22.69	22.40	22.32
C	20.96	20.64	21.07
Cl	5.17	5.11	

γ) *Mit 8 Mol. H_2O.* — 1. Aus einer Lsg. von Diacetat [S. 1352] in verd. HCl beim Verdunsten über H_2SO_4. — 2. Ebenso aus einer mit HCl versetzten wss. Lsg. von Chloridacetat [S. 1356]. — 3. Nach β). — 4. Beim Kochen von grünem oder violettem $CrCl_3.6H_2O$ mit viel Eisessig in offenen Gefäßen, nicht am Rückflußkühler, damit HCl entweichen kann, bis durch NH_3 kein $Cr(OH)_3$ mehr gefällt wird, Eindampfen auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne und Umkristallisieren aus wenig Wasser. Weinland u. Dinkelacker; Dinkelacker (*Dissert.*, 43).

	Berechnet nach	Weinland u. Dinkelacker Gefunden (1)		(2)	(3)	(4)	Umkrist. aus W.
Cr	21.60	21.70	21.73	21.7	21.42	21.66	21.73
$C_2H_3O_2$	48.91	50.7		49.1	49.5	50.6	50.3
Cl	4.89	4.98		4.86	4.94	4.97	4.90

i) *Chloridchromat.* $[Cr_3(C_2H_3O_2)_6(H_2O)_2]Cl,CrO_4$. α) *Wasserfrei.* — Aus β) durch Trocknen über H_2SO_4 in der Luftleere bis zur Gewichtskonstanz. — Weinland u. Dinkelacker.

	Berechnet	Weinland u. Dinkelacker Gefunden	
Cr^{VI}	7.47	7.78	
Cr (gesamt)	29.87	29.80	29.77
$C_2H_3O_2$	50.71	51.8	
Cl	5.08	5.16	

β) *Mit 2 Mol. H_2O.* — 1. Man setzt zu einer konz. Lsg. des Dichromatacetats die letzterem etwa gleiche Menge konz. HCl. Weinland; Dinkelacker (*Dissert.*, 33). [S. a. k, γ).] — 2. Aus h, γ) in wss. Lsg. durch die ber. Menge CrO_3 und weiteren Zusatz von konz. HCl. Weinland u. Dinkelacker; Dinkelacker. — Dunkelgrüne Kristalle. U. Mk. ungleich. Sechs- oder achtseitige, auch lange gerade abgeschnittene Tafeln. Weinland. Aus W. unzers. kristallisierbar. Weinland u. Dinkelacker.

	Berechnet	Weinland; Dinkelacker nach (1)	Weinland u. Dinkelacker Gefunden (1)	(2)
Cr^{VI}	7.10	7.08 7.17	6.99	
Cr (gesamt)	28.40	28.00	28.1	28.1
$C_2H_3O_2$	48.24	47.94	47.94	
Cl	4.83	5.02	4.84	4.84

k) *Chloridacetate.* α) $3[Cr_3(C_2H_3O_2)_6(OH)_2]Cl,[Cr_3(C_2H_3O_2)_6(OH)(H_2O)](C_2H_3O_2)_2,29H_2O$. — Aus der wss. Lsg. von β). — Kurze grüne prismatische Kristalle. Weinland u. Dinkelacker; Dinkelacker (*Dissert.*, 42).

	Berechnet	Weinland u. Dinkelacker Gefunden		
Cr	21.40	21.42	21.42	
Cl	3.64	3.67	3.55	3.73
$C_2H_3O_2$	52.45	52.1	52.0	52.1

β) $[Cr_3(C_2H_3O_2)_6(OH)(H_2O)]Cl,C_2H_3O_2,4H_2O$. — 1. Wie das Nitratacetat [Darst. (2), Verb. f) (S. 1355)] durch HCl. Weinland. — 2. Aus einer Lsg. des Diacetats [S. 1352] in etwa gleich viel 50%ig. Essigsäure mit dem Doppelten der ber. Menge konz. HCl beim Stehen über H_2SO_4. — 3. Aus dem Chlorid h, γ) [S. 1355] durch Lösen in etwa der gleichen Menge 50%ig. Essigsäure bei Ggw. von etwas konz. HCl (3^a aus dem nach (1), 3^b aus dem nach (3) dargestelltem Chlorid). — 4. Aus einer Lsg. desselben entwässerten Chlorids in wasserfreiem Eisessig. Weinland u. Dinkelacker; Dinkelacker (*Dissert.*, 41). — Grüne vier- und sechsseitige Blättchen. Beim Umkristallisieren aus W. geht HCl fort [vgl. α)]. Weinland; Dinkelacker.

	Berechnet	Weinland nach (1)	Weinland u. Dinkelacker Gefunden (3^a)	(3^b)
Cr	21.90	22.0	22.3	21.89
Cl	4.99	5.33	5.29	5.26
$C_2H_3O_2$	58.05	56.01 56.60	58.9	57.7
H	4.50	4.85		

γ) $[Cr_3(C_2H_3O_2)_6(H_2O)_2]HCrO_4,Cl,C_2H_3O_2$[?]. — Aus konz. Lsg. von d,ε[3]) durch tropfenweisen Zusatz von konz. HCl in d,ε[3]) etwa gleicher Menge und kurzes Stehen über H_2SO_4. — Dunkelgrüne mkr. lange Tafeln. Die wss. Lsg. reagiert sauer; $AgNO_3$ gibt bei Ggw. von HNO_3 sofort einen Nd.; $Pb(C_2H_3O_2)_2$ fällt $PbCrO_4$. — Gef. 6.77, 6.94 u. 7.17% Cr^{VI}, 26.64 Cr gesamt, 5.01 u. 5.0 Cl, 56.85 $C_2H_3O_2$ (ber. 6.88, 27.50, 4.68. 54.50). Schumann (*Dissert.*, 55).

l) *Bromide.* α) $[Cr_3(C_2H_3O_2)_6(OH)_2]Br,xH_2O$. α[1]) *Mit 6 Mol. H_2O. Hexaacetatodioltrichrombromid.* — 1. 2 g Chlorid h,α) werden in 40 ccm W. gelöst und mit 10 g NaBr versetzt. Ausscheidung nach einigen Stunden. Zur Reinigung wird zwei- bis dreimal aus essigsäurehaltigem W. (1 bis 2 Tropfen Eisessig auf 5 bis 10 ccm W.) umkristallisiert. Trocknen über H_2SO_4. — 2. Aus $Cr(OH)_3$ durch Lösen in 1 Mol. HBr und 6 Mol. Eisessig und Eindampfen auf dem Wasserbade bis zur Kristallisation. — Nach (1) dunkelgrüne schuppige Blättchen, nach (2) etwas mehr körnig. Werner.

	Berechnet	Werner Gefunden	
Cr	21.31	21.41	21.56
C	19.67		19.56
Br	10.93	11.24	11.10

α[2]) *Mit 8 Mol. H_2O.* — Aus einer Lsg. des Diacetats [S. 1352] in möglichst wenig W. durch etwas mehr als die ber. Menge konz. HBr. Umkristallisieren aus W. — Blaßgrüne rechteckige dünne Blättchen oder feine Nadeln. Weinland u. Dinkelacker; Dinkelacker (*Dissert.*, 44).

	Berechnet	Weinland u. Dinkelacker Gefunden	
Cr	20.40	20.07	20.12
$C_2H_3O_2$	45.2	46.7	
Br	10.43	10.89	

β) *Perbromid.* $[Cr_3(C_2H_3O_2)_6(OH)_2]Br_3,4H_2O$. — Aus einer Lsg. von 5.0 g Dichromatacetat in 10 ccm W. durch 80%ig. HBr. — Lange schmale gerade abgeschnittene Prismen. Glänzendgrün mit einem Stich ins Gelbgrüne. [Vgl. a. m).] — Gef. 18.44% Cr, 27.7 Br (ber. 18.26, 28.01). Weinland u. Dinkelacker; Dinkelacker (*Dissert.*, 47).

m) *Bromidchromat.* $[Cr_3(C_2H_3O_2)_6(H_2O)_2]Br,CrO_4,4H_2O$. — Aus konz. Lsg. des Chromatacetats mit etwas mehr als der ber. Menge 40%ig. HBr. [Vgl. a. l,β).] — Dunkelgrüne vier- oder sechsseitige Blättchen. Riecht etwas nach Brom. Nicht sehr beständig. Weinland u. Dinkelacker; Dinkelacker (*Dissert.*, 35).

n) *Bromidacetat.* $[Cr_3(C_2H_3O_2)_6(OH)(H_2O)]Br,C_2H_3O_2,4H_2O$. — Aus einer Lsg. des Diacetats [S. 1352] in wenig Eisessig durch überschüssige 40%ig. HBr. — Sechsseitige Säulen. Weinland u. Dinkelacker; Dinkelacker (*Dissert.*, 46).

m)	Berechnet	Weinland u. Dinkelacker Gefunden	n)	Berechnet	Weinland u. Dinkelacker Gefunden
Cr^{VI}	6.40	6.28	Cr	20.67	20.61
Cr (gesamt)	25.60	25.71	Br	10.57	12.23
$C_2H_3O_2$	43.47	43.1	$C_2H_3O_2$	54.61	53.5
Br	9.82	10.01			

o) *Jodide.* α) $[Cr_3(C_2H_3O_2)_6(OH)_2]J,xH_2O$. α[1]) *Mit 5 Mol. H_2O.* — Aus der Lsg. des Diacetats [S. 1352] in wenig W. durch überschüssige 70%ig. HJ. — Flache Prismen. Weinland u. Dinkelacker; Dinkelacker (*Dissert.*, 47).

	Berechnet	Weinland u. Dinkelacker Gefunden 1.			2.
Cr	20.54	20.55	20.44		20.57
$C_2H_3O_2$	46.51	46.9	46.9	46.4	46.1
J	16.66	16.88			16.42

1. direkt, 2. umkristallisiert. Weinland u. Dinkelacker.

α^2) *Mit 6 Mol. H_2O.* *Bzw. Hexaacetatodioltrichromjodid.* — Durch Zusatz von festem KJ zu den Lsgg. des Nitrats [S. 1354] oder des Chlorids [S. 1355]. — Nadelförmige Kristalle, nach mehrmaligem Umkristallisieren aus W. dunkelgrünes Kristallpulver. Beim Trocknen bei höherer Temp. zersetzt. Werner.

	Berechnet	Werner Gefunden		
Cr	20.03	20.33	20.16	
J	16.62	16.95	16.76	16.70

[Statt 20.16 steht im Original, wohl infolge eines Druckfehlers, 10.16.]

β) *Perjodid.* $[Cr_3(C_2H_3O_2)_6(OH)_2]J_3$. *Bzw. Hexaacetatodioltrichromperjodid.* — Durch Zusatz einer Lsg. von J in KJ zu einer Lsg. des Chlorids [S. 1355]. — Braun; voluminös. Fast unl. in Wasser. Werner.

	Berechnet	Werner Gefunden	
Cr	15.32	15.38	15.27
J	37.58	38.24	37.78

p) *Jodidacetat.* $[Cr_3(C_2H_3O_2)_6(OH)(H_2O)]J,C_2H_3O_2,3H_2O$. — Aus einer Lsg. des Diacetats in wss. Eisessig durch einen geringen Überschuß von etwa 70%ig. HJ. — Sechsseitige Täfelchen, mehr oder weniger länglich. — Gef. 19.89% Cr, 16.30 J, 52.5 $C_2H_3O_2$ (ber. 19.91, 16.15, 52.61). Weinland u. Dinkelacker; Dinkelacker (*Dissert.*, 48).

L. *Derivate der Amminacetatochrombase.* a) *Nitrat.* $[(NH_3)(H_2O)Cr_3(C_2H_3O_2)_6(OH)_2]NO_3$. *Bzw. Amminhexaacetatodioltrichromnitrat.* — 1. Das durch Umfällen mit NaCl gereinigte Rhodanid [S. 1359] wird mit W. angerührt und die zur Fällung des Rhodanrestes nötige Menge $AgNO_3$ zugefügt. Die überstehende dunkelgrüne Lsg. wird abgesaugt, etwa überschüssiges $AgNO_3$ durch vorsichtige Zugabe von verd. HCl entfernt und das AgCl ebenfalls abgesaugt. Die im auffallenden Licht grüne, im durchfallenden Licht rote Lsg. wird mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt und in den Vakuumexsikkator zur Kristallisation gestellt. Die Ausscheidung findet schon nach kurzer Zeit statt. Man trocknet an der Luft. — 2. Durch Oxydation des Rhodanids mit konz. HNO_3. Heftige Rk. unter Entw. von salpetrigen Dämpfen. Der beim Abkühlen erhaltene Kristallbrei wird auf Thon abgepreßt und aus wenig W. umkristallisiert. — Dunkelgrüne glasglänzende zu Drusen vereinigte Prismen. An der Luft beständig. Verwittert im Vakuumexsikkator nach einiger Zeit. Ll. in W. und A. Die wss. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ beim Stehenlassen federartige, zu Büscheln vereinigte Kristalle. H_2SO_4 liefert ein hellgrünes kleinkristallinisches Pulver. Pyridin und HBr verändern nicht. Werner.

	Berechnet	Werner Gefunden	
Cr	24.33	24.08	24.21
C	22.46	21.80	
N	4.37	4.52	4.39

b) *Jodid.* $[(NH_3)(H_2O)Cr_3(C_2H_3O_2)_6(OH)_2]J,H_2O$. *Bzw. Amminhexaacetatodioltrichromjodid.* — Fällt aus der Lsg. von a) durch festes KJ aus. Man trocknet an der Luft. — Grüne glänzende kleine Blättchen. Aus Essigäther und der zum Lösen notwendigen Menge Methylalkohol beim Verdunsten wohl ausgebildete kleine seidenglänzende Schüppchen von hellgrüner Farbe. Ll. in W., Aceton, A., Methylalkohol. Unl. in Essigäther, Chloroform, Ligroin etc. Verwittert bei längerem Stehen an der Luft und wird dabei dunkler. Werner.

	Berechnet	Werner Gefunden	
N	1.93	2.03	
Cr	21.54	21.58	21.43
C	19.89	19.53	19.25
J	17.51	17.18	17.53

IV. Derivate der Oxalsäure. B. *Chromioxalat. Chromoxalsäure.* $Cr_2(C_2O_4)_3$ *mit* H_2O. I. *Darstellung, Eigenschaften.* b) *Neuere Angaben.* — Zu S. 469, Z. 9 v. u. — Statt „k. Lsg." lies „konz. Lsg."

Zu S. 470, Z. 13 v. o. — $Cr(OH)_3$ kann mit Oxalsäure ein normales, kristallinisches und ein komplexes, nicht kristallinisches Salz liefern. Letzteres bildet sich aus ersterem unter Verlust von W. (durch Erhitzen oder durch ein wasserentziehendes Mittel, wie A.). Es enthält nach $Cr_2(C_2O_3)_3(OH)_6$ sechs Hydroxylgruppen mit A.-Charakter. G. Wyrouboff (*Ann. Chim. Phys.* [8] **13**, 523; *C.-B.* **1908** I, 1755).

Zu S. 470, Ende des ersten Absatzes. — Reduziert man CrO_3 durch Oxalsäure, oder löst man Cr_2O_3 in Oxalsäure, so erhält man eine nicht kristallisierbare Lsg., die durch Verdunsten bei gewöhnlicher Temp. einen violetten, beim Verdampfen auf dem Wasserbade einen grünen, mit W. violett werdenden Firnis liefert. Dieses Oxalat ist nicht das normale, weil es nicht kristallisierbar ist, weil Ca-Salze damit einen Cr enthaltenden Nd. geben, und weil die Alkalien nicht das Oxyd ausziehen. G. Wyrouboff (*Bull. soc. franç. minér.* **24**, (1901) 86).

D. *Ammoniumchromioxalate.* a) $(NH_4)_6Cr_2(C_2O_4)_6,6H_2O$. *Blaues Salz.* — Zu S. 471, letzte Zeile. — Zuweilen sehr große, aber immer schlecht ausgebildete monoklin prismatische Tafeln; daher Messungen nur angenähert. a : b : c = 0.9833 : 1 : 0.3870. β = 95°18′. Beobachtet: a{100}, b{010}, m{110}, o{111}, ω{11$\bar{1}$}. (110) : (1$\bar{1}$0) = 88°40′, (1$\bar{1}$1) : ($\bar{1}$11) = *57°40′, ($\bar{1}$11) : (111) = *40°14′, (11$\bar{1}$) : (1$\bar{1}\bar{1}$) = *40°40′, (11$\bar{1}$) : (110) = 63°50′. Ebene der optischen Achsen b; Mittel fast senkrecht zu {001} und {110}. G. Wyrouboff (*Bull. soc. franç. minér.* **23**, (1900) 108).

VIII. Chrom, Kohlenstoff und Schwefel. — Auf S. 475 ist am Schluß einzufügen:

C^1. *Chromoperoxyrhodanid.* — Bildet sich wahrscheinlich bei der Behandlung von $Cr(OH)_3$ [s. dieses (S. 1329)] mit HSCN in der violettroten Lösung. C. Bongiovanni (*Boll. Chim. Farm.* **49**, 789; *C.-B.* **1910** II, 1890).

E. *Ammoniumchromirhodanid.* $(NH_4)_3Cr(SCN)_6,4H_2O$. — Zu S. 476, Ende des zweiten Absatzes. — Rhombisch. a : b : c = 0,6111 : 1 : 0,8765. Beobachtete Formen o{111}, c{001}, d{101}, Zwillinge nach {021}, Ausbildung wie beim Mo-Salz. (001) : (101) = *55°7′; (001) : (111) = *59°15′; (111) : (1$\bar{1}$1) = 53°16½′; (111) : ($\bar{1}$11) = 94°20½′; (111) : (101) = 26°37′; (111) : (11$\bar{1}$) = 61°30′; (001) : (00$\bar{1}$) = 59°24′. C. Blass (*Z. Kryst.* **48**, (1911) 24).

Auf S. 476 lies hinter dem vierten Absatz:

G^1. *Rhodanid des Ammins der Acetatochrombase.* $[(NH_3)(SCN)Cr_3(C_2H_3O_2)_6(OH)_2]$. *Bzw. Amminhexaacetatodioltrichromrhodanat.* — Man trägt 25 g Chloropentamminchromichlorid in eine nicht zu konz. wss. Lsg. der vierfachen Menge KSCN ein, setzt 50 g Eisessig zu, erhitzt über offenem Feuer in einer größeren Porzellanschale 1½ bis 3 Stunden unter zeitweisem Ersatz von

W. und Essigsäure, bis alle festen Bestandteile gelöst sind und die Farbe bleibend grün geworden ist, läßt einige Tage stehen, laugt aus dem Gemisch von Kaliumacetat und grünem Pulver ersteres vorsichtig aus, reinigt die zurückbleibende Verb. (18 g) durch Lösen in W. und Aussalzen mit NaCl, krist. aus Aceton um und trocknet bei 40° bis 50°. [Vgl. a. die sehr ausführlichen Angaben im Original.] — Grün. Ll. in W., A. und Aceton. Unl. in Ae., Chloroform und Bzl. Kann aus der wss. Lsg. durch KJ, NaCl, $KC_2H_3O_2$ und die verschiedensten anderen Salze unverändert ausgesalzen werden. Aus Aceton kleine, zu Büscheln vereinigte, seidenglänzende hellgrüne Nädelchen, die nunmehr wl. in W. und vollkommen unl. in Aceton sind. Erst wieder l. in Aceton nach Lösen in W. und Ausfällen mit NaCl. Aus Aceton scheint somit wasserärmeres Hydrat zu kristallisieren. — Gef. 25.75% Cr, 5.10 S, 25.26 C, 4.32 N (ber. 25.20, 5.17, 25.20, 4.52). Werner.

H. *Ammoniumchromirhodanidacetat.* $(NH_4)_3Cr(SCN)_6C_2H_3O_2,H_2O$. — Man löst das grüne $CrCl_3,6H_2O$ in wenig W., versetzt mit einer konz. wss. Lsg. der ber. Menge $(NH_4)SCN$, gibt einen kleinen Überschuß von Eisessig hinzu, erhitzt zum Sieden, wobei schnelle Umsetzung eintritt, und läßt abkühlen. — Rotviolette rhombische Nadeln. Größere Kristalle haben fast schwarze Oberflächenfarbe mit Metallglanz und ähneln dem Magnetite. Isomorph mit der Mo-Verb. [S. diese.] Die Anwesenheit von 1 Mol. Essigsäure und 3 Mol. NH_3 auf 1 At. Chrom folgt aus der Titration nach der Leitfähigkeitsmethode, die bei 0° durchgeführt wurde [vgl. Original]. — Gef. 9.96 u. 9.98% Cr, 35.97 S, 17.90 C, 23.30 N, 3.80 H (ber. 9.78, 36.11, 18.02, 23.62, 3.40). Maas u. Sand (*Ber.* **41**, (1908) 3367).

IX. Chromverbindungen mit organischen Stoffen. 1. Von Sauerstoffverbindungen des Chroms. C. *Von Perchromsäure.* — Gleich hier hinter lies auf S. 477. — a) *Mit Trimethylamin.* Statt „*Trimethylammoniumperchromat.*“

G. Haas, A. J. Kieser u. Th. Arendt.

Chromiake.

Literaturübersicht. — Zu S. 489, Z. 11 v. o. — „Jörgensen. *J. prakt. Chem.* [2] **29**, (1884) 131" ist zu streichen.

Zu S. 490, Z. 12 v. o. — Statt „*J. Chem. Soc.* **82**" lies „*J. Chem. Soc.* **85**".

Auf S. 490 ist hinter Z. 12 v. o. hinzuzufügen:

Jörgensen. *J. prakt. Chem.* [2] **45**, (1892) 274.
Lang u. Jolliffe. *J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 417.
Pfeiffer. *Z. anorg. Chem.* **58**, (1908) 317.
Riesenfeld u. Seemann. *Ber.* **42**, (1909) 4222.
Weinland u. Büttner. *Z. anorg. Chem.* **67**, (1910) 171.
Weinland u. Gussmann. *Z. anorg. Chem.* **67**, (1910) 167.
Werner. *Ber.* **43**, (1910) 2286; **44**, (1911) 3132.

A, I, h) Triaquotriamminchromisalze. $[Cr(NH_3)_3(OH_2)_3]X_3$.

Auf S. 520 lies Abschnitt h) folgendermaßen:

1. *Chlorid.* $[Cr(NH_3)_3(OH_2)_3]Cl_3$. — 1. Man löst 1 g Chromtetroxydtriammin unter guter Kühlung in etwa 8 ccm verd. HCl und leitet in die tief rote Lsg. etwa 3 Stunden lang unter guter Kühlung einen langsamen Strom HCl ein. Es scheiden sich hellrote, nadelige Kristalle ab, die sich aus wss. Lsg. unter Zusatz weniger Tropfen konz. HCl umkristallisieren lassen. Ausbeute 0.8 g. Riesenfeld u. Seemann (*Ber.* **42**, (1909) 4231). — 2. Man überschichtet 1 g Dichloroaquotriamminchlorid (A, III, d, 3) mit einem Gemisch von 8 ccm W. und 5 ccm Pyridin, scheidet aus der nach 5 Minuten erhaltenen violettbraunen Lsg. nach dem Filtrieren durch festes KJ Hydroxojodid ab, verreibt dieses in kleinen Anteilen mit wenig konz. HCl, löst in wenig W., setzt bei 0° gesättigte HCl zu, wäscht den braunroten kristallinischen Nd. mit A. und trocknet neben P_2O_5. Werner (*Ber.* **43**, (1910) 2290). [Im Original auch Angaben über eine (1) vollkommen entsprechende Methode.]

	Berechnet	Riesenfeld u. Seemann Gefunden	
Cr	19.76	19.66	19.76
N	15.97	15.50	
Cl	40.33	40.50	

2. *Perchlorat.* $[Cr(NH_3)_3(OH_2)_3](ClO_4)_3$. — Aus konz. Lsg. des Chlorids und käuflicher $HClO_4$. — Blaßrote blättrige Kristalle. — Gef. 11.15% Cr. 23.02 Cl (ber. 11.44, 23.34). Werner (*a. a. O.*, 2291).

3. *Bromid.* — Hierher Abschnitt h, 1.) von S. 520.

4. *Chloridnitrat.* $[Cr(NH_3)_3(OH_2)_3]Cl_2(NO_3)$. — Man gibt zu einer abgekühlten konz. wss. Lsg. des Chlorids tropfenweise konz. HNO_3. — Zinnoberrote Kristalle; l. in W. mit tief roter Farbe. Riesenfeld u. Seemann (*a. a. O.*, 4232). [Siehe auch Werner (a. a. O., 2291).]

	Berechnet	Riesenfeld u. Seemann Gefunden		Berechnet	Werner Gefunden	
Cr	17.97	18.32	18.18	17.93	17.68	17.68
Cl	24.45	24.44		24.48	24.19	24.18
N	19.36	19.10	18.82	19.91	19.75	

II, a) Hydroxopentamminchromisalze. $[Cr(NH_3)_5(OH)]X_2$.

Dithionat. $[Cr(NH_3)_5(OH)](S_2O_6),2H_2O$. — Zu S. 524, auf der letzten Zeile des zweiten Absatzes von a). — Die Jahreszahl der Arbeit von Jörgensen muß „1882“ statt „1892“ lauten.

Auf S. 533 ist vor Abschnitt i) einzufügen:

h[a]) Nitratodiaquotriamminchromisalze. $[Cr(NH_3)_3(OH_2)_2(NO_3)]X_2$.

Nitrat. $[Cr(NH_3)_3(OH_2)_2(NO_3)](NO_3)_2$. — Man versetzt 3 ccm mit Eis gekühlter konz. HNO_3 allmählich mit 0.5 g Chromtetroxydtriammin. Aus der roten Lsg. allmählich Abscheidung rosaroter Kristalle, die aus einer k. Lsg. in wenig verd. HNO_3 durch rauchende HNO_3 umgefällt werden. Trocknen über H_2SO_4. Riesenfeld u. Seemann (*a. a. O.*, 4231).

	Berechnet	Riesenfeld u. Seemann Gefunden	
Cr	16.02	16.26	16.06
N	25.88	25.58	25.74

Auf S. 542 ist vor Abschnitt l) einzufügen:

k[a]) Chlorodiaquotriamminchromisalze. $[Cr(NH_3)_3(OH_2)_2Cl]X_2$.

1. *Sulfat.* $[Cr(NH_3)_3(OH_2)_2Cl]SO_4$ — Man gibt zu einer gekühlten wss. Lsg. (a) des Chlorids der Reihe oder (b) des Triaquotriamminchlorids [Verb. A, I, h, 1; s. vorher] tropfenweise konz. H_2SO_4 und dann einen Überschuß von A. — Blaßvioletter voluminöser Nd. Im feuchten Zustand sehr hygroskopisch. Die wss. Lsg. ist violett und scheidet auf Zusatz von A. die Verb. ab. Riesenfeld u. Seemann (*a. a. O.*, 4230).

	Berechnet	Riesenfeld u. Seemann Gefunden (a)		(b)
Cr	19.24	19.07	19.41	19.08
N	15.55	14.76		14.92
Cl	13.09	13.99		12.50
SO_4	35.47	35.16		35.78

2. *Chlorid.* $[Cr(NH_3)_3(OH_2)_2Cl]Cl_2$. — Man erhitzt die konz. wss. Lsgg. der Dichloroaquotriamminchloride [siehe weiter unten] auf Siedetemp. Farbenumschlag nach Rot; in der Kälte auf Zusatz weniger Tropfen konz. HCl Abscheidung dunkelroter nadeliger Kristalle, die einen leichten Stich ins Violette zeigen. — In W. l. mit roter Farbe. Riesenfeld u. Seemann (*a. a. O.*, 4230).

	Berechnet	Riesenfeld u. Seemann Gefunden
Cr	21.21	21.52
N	17.14	17.10
Cl	43.29	43.80

Auf S. 546 ist vor Abschnitt p) einzufügen:

o[a]) Bromodiaquotriamminchromisalze. $[Cr(NH_3)_3(OH_2)_2Br]X_2$.

1. *Sulfat.* $[Cr(NH_3)_3(OH_2)_2Br]SO_4$. — Aus der Lsg. des Chlorids in wenig W. durch H_2SO_4 unter Kühlung. — Violett. Werner (*a. a. O.*, 2295).

	Berechnet	Werner Gefunden	
Cr	16.51	16.80	16.67
Br	25.38	25.22	25.04
S	10.16	10.25	10.23

2. *Chlorid.* $[Cr(NH_3)_3(OH_2)_2Br]Cl_2$. — Aus der konz. k. wss. Lsg. des Bromids durch konz. HCl. Umfällen des Nd. aus wss. Lsg. mit konz. HCl. Waschen mit A. und Ae., Trocknen neben P_2O_5. — Rotviolettes Kristallpulver. Werner (*a. a. O.*, 2294).

	Berechnet	Werner Gefunden	
Cr	17.93	17.77	17.82
N	14.49	14.40	14.27
Br	27.58	27.71	
Cl	24.46	24.43	

3. *Bromid.* $[Cr(NH_3)_3(OH_2)_2Br]Br_2$. — Man trägt in 50 g abgekühlte HBr (D. 1.49) 5 g Triamminchromtetroxyd ein, erhitzt die Lsg. auf freier Flamme zum Kochen, bis keine Br-Dämpfe mehr entweichen, und setzt zur abgekühlten Fl. unter guter Kühlung 30 ccm konz. H_2SO_4. Abscheidung eines braunen bis braunroten Kristallpulvers. Filtrieren über Glaswolle. Ausbeute 2.5 g. — Setzt man zur schnell filtrierten Lsg. dieses Pulvers in möglichst wenig W. rauchende HBr, so scheiden sich rotviolette Kristalle aus, die abfiltriert, mit A. und Ae. gewaschen und neben P_2O_5 getrocknet werden. Werner (*a. a. O.*, 2293).

	Berechnet	Werner Gefunden	
Cr	13.72	13.83	13.87
N	11.08	11.35	11.19
Br	63.31	62.89	62.32

III, c) Dichlorodiäthylendiaminchromisalze. $[Cr\,en_2Cl_2]X$.

α) Cisreihe; inaktive Salze.

So lies auf S. 553 statt „α) Cisreihe. 1,2 Salze."

4. *Chlorid.* $[Cr\,en_2Cl_2]Cl,H_2O$. — Zu S. 554 nach Darst. γ). — δ) Man erhitzt 100 g pulverisiertes blaues Kaliumchromioxalat so lange mit 320 ccm 10%ig. Äthylendiamin-Lsg. in einer Porzellanschale auf freier Flamme und unter fortwährendem Rühren, bis sich aus der dunkelvioletten Lsg. rotes $[Cr\,en_2C_2O_4][Cr\,en(C_2O_4)_2]$ abzuscheiden beginnt, filtriert es nach dem Erkalten ab (Ausbeute 45 g), verreibt 30 g davon mit 40 ccm konc. HCl zu einem Brei, den man stehen läßt, bis eine Probe auf Thon gelbes $[Cr\,en_2C_2O_4]Cl$ zurückläßt (Ausbeute 8 g; Abziehen, Waschen mit A. und Ae.), erhitzt 20 g davon vorsichtig unter Umschütteln so lange mit 20 ccm konz HCl in einem Erlenmeyerkolben, bis es völlig gelöst ist, und die Lsg. eine kirschrote Farbe angenommen hat (etwa 3 Minuten), versetzt die Lsg. unter kräftigem Verreiben mit dem Spatel so lange tropfenweise mit A., bis sich ein violettes Salz abzuscheiden beginnt, läßt stehen, saugt den dicken violetten Brei der Verb. scharf ab und wäscht mit A. und Ae. Ausbeute 8 g. Geeignetes Salz für Spaltungsversuche. Reinigen durch Umfällen mit HCl. Werner (*Ber.* **44**, (1911) 3135). [S. a. Pfeiffer u. Trieschmann (*Ber.* **37**, (1904) 4288. 4290; *Ann.* **342**, (1906) 294).]

Auf S. 556 ist vor „β) Transreihe" einzuschalten:

α^1) Cisreihe; rechtsdrehende Salze.

Werner ist es gelungen, die violetten Dichlorodiäthylendiaminchromisalze in die optisch aktiven Komponenten zu zerlegen. Das d-Dichlorodiäthylendiaminchromradikal gibt ein wl. Salz mit der l-Bromcamphersulfonsäure; das l-Dichlorodiäthylendiaminchromradikal ein wl. Salz mit der d-Bromcamphersulfonsäure. [1911.] Durch die Tatsache, daß sich die violetten Dichlorodiäthylendiaminchromisalze in optisch aktive Modifikationen spalten lassen, werden die von P. Pfeiffer [1904] bestimmten Konfigurationsformeln der stereoisomeren Diacidochromsalze bestätigt. — [Wenn nichts Besonders angegeben ist, beziehen sich im folgenden die Drehungswerte auf wss. Lsgg. und auf weißes Licht.]

1. *Nitrat.* $[Cr\,en_2Cl_2]NO_3$. — Man löst das d-Chlorid (1 g) in 3 ccm konz. HNO_3 und gibt zur Lsg. unter Reiben mit dem Platinspatel und guter Kühlung tropfenweise wenig A. — Violettes kristallinisches Pulver, das mit A. und Ae. gewaschen wird. Ll. in W. $[\alpha]^{20^0} = +122^0$; $[M]^{20^0} = +372^0$. — Gef. 16.91% Cr (ber. 17.04). Werner (*a. a. O.*, 3140).

2. *Chlorid.* $[Cr\,en_2Cl_2]Cl,H_2O$. — Man löst 3.5 g der Verb. α^1,4) in 4 ccm konz. HCl, versetzt die schnell filtrierte Lsg. mit wenig A. und reinigt den kristallinischen Nd. durch Umfällen aus konz. k. wss. Lsg. mit einigen Tropfen konz. HCl. — Kleine violette Nädelchen. Sll. in W. $[\alpha]^{19^0} = +140^0$; $[M]^{19^0} = +415.10^0$; das Drehungsvermögen nimmt in wss. Lsg. bald ab. — Gef. 17.63% Cr (ber. 17.53). Werner (*a. a. O.*, 3138).

3. *Bromid.* $[Cr\,en_2Cl_2]Br$. — Man versetzt die filtrierte Lsg. von 1 g des d-Chlorids in 6 ccm W. tropfenweise mit konz. HBr und reinigt die kleinen rotvioletten Nadeln der rohen Verb. durch Umfällen in konz. wss. Lsg. mit einigen Tropfen konz. HBr. — Rotviolette glänzende kleine Nadeln. Ll. in W. $[\alpha]^{20^0} = +124^0$; $[M]^{20^0} = +400.52^0$; das Drehungsvermögen nimmt in wss. Lsg. schnell ab. — Gef. 15.91% Cr (ber. 16.04). Werner (*a. a. O.*, 3139).

4. *l-Bromcamphersulfonat.* $[Cr\,en_2Cl_2]SO_3.C_{10}H_{14}OBr$. — Man versetzt eine filtrierte frische Lsg. von 10 g inaktivem Dichlorochlorid [siehe oben] in 200 ccm W. mit 18 g l-Ammoniumbromcamphersulfonat und schüttelt das Ganze 5 Minuten lang kräftig durch. — Kleine glänzende Kristallschüppchen, die abfiltriert und mit A. und Ae. gewaschen werden. Für weißes Licht: $[\alpha] = +34^0$; $[M] = +188.02^0$. Für Natriumlicht: $[\alpha]_D = +32^0$; $[M]_D = +176.9^0$. — Gef. 9.49% Cr (ber. 9.40). Werner (*a. a. O.*, 3137).

α^2) Cisreihe; linksdrehende Salze.

1. *Nitrat.* $[Cr\,en_2Cl_2]NO_3$. — Darst. wie bei Verb. α^1,1.). — Violettes kristallinisches Pulver. Ll. in W. $[\alpha]^{22^0} = -120^0$; $[M]^{22^0} = -366^0$; nach 3 Stunden ist die wss. Lsg. inaktiv. — Gef. 17.00% Cr (ber. 17.04). Werner (*a. a. O.*, 3139).

2. *Chlorid.* $[Cr\,en_2Cl_2]Cl,H_2O$. — Aus Verb. α^2,4.) entsprechend der Darst. von Verb. α^1,2.). — Kleine violette Nädelchen. Sll. in W. Drehungsvermögen in halb verd. HCl: $[\alpha] = -65^0$; $[M] = -192.72^0$; bei einer zweiten Probe -70^0 und -207.55^0 (das Drehungsvermögen nimmt schnell ab); in wss. Lsg. (0.5%ig): $[\alpha]^{21^0} = -140^0$; $[M]^{21^0} = -415.10^0$; in 14 Stunden ist die Lsg. inaktiv. Werner (*a. a. O.*, 3138).

	Berechnet	Werner Gefunden	
Cr	17.53	17.78	
Cl	35.91	35.86	
H_2O	6.04	4.2	4.66

3. *Bromid.* $[Cr\,en_2Cl_2]Br$. — Darst. wie bei Verb. α^1,3.). — Rotviolette glänzende kleine Nadeln. Ll. in W. $[\alpha]^{21^0} = -130^0$; $[M]^{21^0} = -419.90^0$; nach 14 Stunden ist die wss. Lsg. inaktiv. — Gef. 15.85% Cr (ber. 16.09). Werner (*a. a. O.*, 3139).

4. *d-Bromcamphersulfonat.* $[Cr\,en_2Cl_2]SO_3.C_{10}H_{14}OBr$. — Analog Darst. der Verb. α^1,4.). — Kleine glänzende Kristallschüppchen. Ziemlich gut l. in W. Die violette Farbe der frischen Lsg. wird beim Stehen schließlich gelbstichig rot. $[\alpha] = -35^0$; $[M] = -193.55^0$. — Gef. 9.55% Cr (ber. 9.40). Werner (*a. a. O.*, 3137).

d) Dichloroaquotriamminchromisalze. $[Cr(NH_3)_3(OH_2)Cl_2]X$.

3. *Chlorid.* $[Cr(NH_3)_3(OH_2)Cl_2]Cl$. — Zu S. 559, β) unter Abschnitt 3. — *Salz I:* Man löst 1 g Chromtetroxydtriammin unter Eiskühlung in kleinen Portionen in 6 ccm verd. HCl. Aus der roten Lsg. scheiden sich nach Zusatz von etwa 10 ccm konz. HCl und nach längerem Stehen in der Kälte rotviolette schneeflockenähnliche Kristalle ab, die sich aus wss. konz. Lsg. durch Zusatz von konz. HCl umkristallisieren lassen. Ausbeute 1 g. L. in W., primär mit blauer Farbe. Identisch mit der Wernerschen Verb. Ein isomeres *Salz II* entsteht, wenn man zum Lösen des Chromtetroxydtriammins konz. HCl verwendet. Graue nadelige Kristalle. In k. W. ziemlich unl., beim Erwärmen l. mit roter Farbe. — *Isomeres Salz III:* Erwärmt man etwa 2 g des Salzes I in HCl-Lsg. auf etwa 60°, bis Farbenumschlag nach Grün eingetreten ist, und saugt die Lsg. im Exsikkator ab, so scheiden sich dunkelgrüne nadelige Kristalle aus. L. in W. mit grüner Farbe. — Die drei Salze sind vielleicht stereoisomer zueinander. Riesenfeld u. Seemann (*a. a. O.*, 4229).

	Berechnet	Riesenfeld u. Seemann Gefunden I		II		III	
Cr	22.89	22.70	22.89	23.25	23.10	22.97	22.70
N	18.50			18.30		16.10	16.03
Cl	46.71	46.64		46.74		50.63	

Auf S. 566 ist vor Abschnitt i) einzuschalten:

h^a) Dibromoaquotriamminchromisalze. $[Cr(NH_3)_3(OH_2)Br_2]X$.

1. *Nitrat.* $[Cr(NH_3)_3(OH_2)Br_2]NO_3$. — Fällen einer k. frisch bereiteten wss. Lsg. des Bromids mit wenig konz. HNO_3. — Grüne kleine Kristalle. Zwl. in Wasser. Werner (*Ber.* **43**, (1910) 2293).

	Berechnet	Werner Gefunden	
Cr	15.16	14.97	14.99
Br	46.63	46.41	46.49
N	16.33	16.09	

2. *Sulfat.* $[Cr(NH_3)_3(OH_2)Br_2]_2SO_4$. — Versetzen einer konz. frisch bereiteten wss. Lsg. des Bromids mit wenig konz. H_2SO_4. — Dunkelgrüne Kriställchen. Werner (*a. a. O.*, 2293).

	Berechnet	Werner Gefunden	
Cr	15.80	15.88	15.68
N	12.76	12.88	
Br	48.6	48.36	
S	4.86	4.6	

3. *Bromid.* $[Cr(NH_3)_3(OH_2)Br_2]Br$. — Man trägt in 50 g gut gekühlte HBr (D. 1.49) langsam 5 g Triamminchromtetroxyd ein, versetzt die Lsg. unter guter Kühlung mit 30 ccm konz. H_2SO_4 und fällt den nach einiger Zeit reichlich entstehenden Nd. aus der schnell filtrierten konz. wss. Lsg. mit konz. HBr um. — Intensiv grünes klein kristallinisches Pulver. L. in W. mit grüner Farbe, die ziemlich schnell in Blaurot übergeht. Versetzt man eine konz. wss. Lsg. mit der ber. Menge einer konz. wss. $AgNO_3$-Lsg., filtriert vom ausgeschiedenen AgBr ab, sättigt das Filtrat mit HCl und gibt zur wss. Lsg. des ausgeschiedenen Salzes HNO_3, so erhält man das charakteristische graublaue Dichloroaquotriamminnitrat [A, III, d, 1.]. Werner (*a. a. O.*, 2292, 2293).

	Berechnet	Werner Gefunden	
Cr	14.40	14.14	14.32
N	11.63	11.36	11.43
Br	66.47	66.14	66.61

4. *Jodid.* $[Cr(NH_3)_3(OH_2)Br_2]J$. — Man gibt zu einer frisch bereiteten k. wss. Lsg. des Bromids einige Kristalle von KJ. — Grünes kristallinisches Pulver. Wl. in Wasser. Werner (*a. a. O.*, 2292).

	Berechnet	Werner Gefunden	
Cr	12.75	12.50	12.34
Br	39.21	39.22	39.18
J	31.10	31.15	30.96

5. *Rhodanid.* $[Cr(NH_3)_3(OH_2)Br_2]SCN$. — Aus frisch bereiteter wss. Lsg. des Bromids durch KSCN. — Grüner klein kristallinischer Niederschlag. Werner (*a. a. O.*, 2292).

	Berechnet	Werner Gefunden	
Cr	15.34	15.47	15.77
Br	47.18	47.21	46.93
S	9.44	9.86	9.52

IV. Verbindungen der CrA_3-Gruppe.

Auf S. 581 ist nach Abschnitt c) einzuschalten:

c[a]) *Trichlorotriamminchrom.* $[Cr(NH_3)_3Cl_3]$. — Man trägt 5 g Triamminchromtetroxyd in 50 ccm gut gekühlte konz. HCl unter ständigem Umrühren ein, filtriert den grau- bis blaugrünen Nd. (wahrscheinlich ein Gemenge von Dichloroaquotriamminchlorid und unreinem Trichlorotriamminchrom) ab, läßt das Filtrat 1 bis 2 Tage lang stehen, wäscht den reichlichen Nd. so lange mit W., bis das Waschwasser farblos abläuft und trocknet mit A. und Ae. — Groß kristallinisch, intensiv blau mit schwach grünlichem Stich, fein verteilt grünlichblau. Unl. in k. W.; l. in w. W. mit blauer Farbe. Aus der blauen wss. Lsg. lassen sich Dichloroaquotriamminsalze ausfällen. — Gef. 24.5% Cr, 50.67 Cl (ber. 24.87, 50.88). Werner (*Ber.* **43**, (1910) 2290).

B. Mehrkernige Chromisalze.

Auf S. 616 ist vor Abschnitt C. einzuschalten:

h) Hexaacetatotriammintrichromisalze.

Jodid. $[Cr_3(CH_3COO)_6(NH_3)_3(OH)_2]J$. — Man leitet NH_3 in eine alkoh. Lsg. von $[Cr_3(CH_3COO)_6(OH_2)(OH)](CH_3COO)_2,H_2O$ ein und setzt das Reaktionsprod. mit KJ um. — Hellgrünes Pulver, u. Mk. blaßgrüne feine Nädelchen. Weinland u. Büttner (*Z. anorg. Chem.* **67**, (1910) 171).

	Berechnet	Weinland u. Büttner Gefunden
Cr	21.65	22.2 22.2
C	19.93	20.07
H	4.04	3.99
N	5.81	6.00
J	17.58	17.35

i) Hexaacetatotripyridintrichromisalze.

Allgemeines. — Die einfachsten Salze dieser Reihe besitzen die Formel $[Cr_3(CH_3COO)_6Py_3(OH)_2]X$; ihre Konstitution ist noch nicht aufgeklärt. In bezug auf die beiden Hydroxylgruppen verhalten sie sich wie Dihydroxoverbindungen; sie vermögen also ein und zwei Äq. Säuren zu addieren unter B. der Hydroxoaquo- und der Diaquosalze $[Cr_3(CH_3COO)_6Py_3(OH_2)(OH)]X_2$ und $[Cr_3(CH_3COO)_6Py_3(OH_2)_2]X_3$.

Zur Darstellung geht man von dem komplexen $[Cr_3(CH_3COO)_6(OH_2)(OH)](CH_3COO)_2,H_2O$ aus. Es gibt bei der Einw. von Pyridin ein Gemenge von $[Cr_3(CH_3COO)_6Py_3(OH)_2](CH_3COO)und[Cr_3(CH_3COO)_6Py_3(OH_2)(OH)](CH_3COO)_2$, aus dessen wss. Lsg. sich auf Zusatz von Alkalisalzen und Säuren die einzelnen Verbb. der komplexen Reihe in meist reiner Form ausscheiden. Je nach dem Fällungsmittel erhält man ein Dihydroxo-, Hydroxoaquo- oder Diaquosalz. Weinland u. Gussmann (*Z. anorg. Chem.* **67**, (1910) 167).

1. *Nitrat.* $[Cr_3(CH_3COO)_6Py_3(OH)_2]NO_3,5H_2O$. — Aus einer Lsg. von 10 g des Rohacetats der Reihe in etwa 3 l W. durch Zusatz einer gesättigten wss. Lsg. von KNO_3. Waschen des Nd. mit wenig k. W. — Graugrünes Pulver, u. Mk. blaßgrüne Nadeln. 1 g Nitrat löst sich in 216.9 g Wasser. Weinland u. Gussmann (*a. a. O.*, 179).

2. *Chlorostanneat.* $[Cr_3(CH_3COO)_6Py_3(OH_2)(OH)](SnCl_6),7H_2O$. — Man versetzt eine Lsg. von 10 g Rohacetat der Reihe in 400 g W. mit einer wss. Lsg. von Na_2SnCl_6 oder einer Lsg. von $SnCl_4$ in verd. HCl bis zum Auftreten von Schlieren. — Hellgraues Pulver, u. Mk. feine Nadeln. Schwerer l. in W. als das Chloroplateat der Reihe. Weinland u. Gussmann (*a. a. O.*, 180).

1.	Berechnet	Weinland u. Gussmann Gefunden
Cr	16.74	16.71 16.76
C	34.69	34.60
H	5.18	5.15
N	6.00	5.97
NO_3	6.64	6.9

2.	Berechnet	Weinland u. Gussmann Gefunden
Cr	12.60	12.48
C	26.10	25.75
H	4.06	3.96
N	3.38	3.28
Sn	9.60	10.4

3. *Chloroplateat.* $[Cr_3(CH_3COO)_6Py_3(OH)_2]_2(PtCl_6)$. — Man versetzt eine Lsg. von 2 g Acetat (mit $NaC_2H_3O_2$ umgefälltes Rohacetat), Nitrat oder Chloridacetat der Reihe in 800 ccm W. mit einer wss. Lsg. von 1.5 g $H_2PtCl_6,6H_2O$. — Silbergraues Pulver; u. Mk. graugrüne flache, zu Büscheln vereinigte Nadeln. Weinland u. Gussmann (*a. a. O.*, 180).

4. *Jodid.* $[Cr_3(CH_3COO)_6Py_3(OH)_2]J$. — Aus einer Lsg. von 10 g Rohacetat der Reihe in 4 l W. auf Zusatz einer wss. Lsg. von 20 g KJ. Waschen des Nd. mit W. — Graugrüne Nadeln; u. Mk. blaßgrüne, fast farblose, gerade abgeschnittene Prismen. Weinland u. Gussmann (*a. a. O.*, 177).

3.	Berechnet	Weinland u. Gussmann Gefunden	4.	Berechnet	Weinland u. Gussmann Gefunden
Cr	15.86	16.05	Cr	17.21	17.31 17.40
C	32.80	32.56	CH_3COO	38.97	39.4
H	3.55	3.51	C_5H_5N	26.11	25.0
N	4.26	4.21	C	35.67	35.86
Pt	9.89	9.86	N	4.62	4.66
			H	3.88	4.16
			J	13.97	14.07

5. *Acetate.* — „*Rohacetat*“: Man löst 20 g $[Cr_3(CH_3COO)_6(OH_2)(OH)](CH_3.COO)_2,H_2O$ in 35 g W. und fügt 13.5 g Pyridin hinzu. Erhitzt man nun die klare tiefgrüne Fl. etwa 10 Minuten in einem offenen Erlenmeyerkolben auf dem Wasserbad, so scheidet sich beim Erkalten das Rohacetat in graugrünen, aus feinsten mkr. Nädelchen bestehenden Massen aus. Die Mutterlauge liefert beim Stehen an der Luft oder über Natronkalk noch etwas Acetat. Trocknen auf Thon. Ausbeute 12 bis 15 g. — Das Rohacetat ist ein Gemenge von *Dihydroxomonoacetat* $[Cr_3(CH_3COO)_6Py_3(OH)_2](CH_3COO)$ und *Hydroxoaquodiacetat* $[Cr_3(CH_3COO)_6Py_3(OH_2)(OH)](CH_3COO)_2$, dem etwas Pyridinacetat beigemengt ist. Fällt man die wss. Lsg. des Rohacetats mit einem Gemenge von CH_3COONa und CH_3COOH, so erhält man, je nach der Menge der Essigsäure, *Diaquotriacetat* $[Cr_3(CH_3COO)_6Py_3(OH_2)_2](CH_3COO)_3$ oder aber ein Gemenge von diesem und *Hydroxoaquodiacetat*, oder auch letztere Verb. allein. — Zur Darst. von *reinem Diaquotriacetat* fügt man zu einer Lsg. von 15 g Rohacetat in 300 ccm W. 50 g Eisessig und eine konz. wss. Lsg. von 20 g Natriumacetat. Weinland u. Gussmann (*a. a. O.*, 174).

	Berechnet für $[Cr_3(CH_3COO)_6Py_3(OH_2)_2](CH_3COO)_3,7H_2O$	Weinland u. Gussmann Gefunden
Cr	14.38	14.1
C	36.43	36.47
H	5.56	5.37
N	3.86	3.85

6. *Nitratacetat.* $[Cr_3(CH_3COO)_6Py_3(OH_2)(OH)](CH_3COO)(NO_3),3H_2O$. — Man versetzt die wss. Lsg. von 10 g Rohacetat in $2^1/_2$ l W. mit 100 ccm 15%ig. Essigsäure und dann mit gesättigter KNO_3-Lsg. — Graugrünes Pulver, u. Mk. feine Nadeln. Weinland u. Gussmann (*a. a. O.*, 180).

7. *Chloridacetat.* $[Cr_3(CH_3COO)_6Py_3(OH_2)(OH)](CH_3COO)Cl.6H_2O$. — Man fügt zu einer Lsg. von 10 g Rohacetat in etwa 500 ccm W. 15 ccm 15%ig. Essigsäure und so lange gesättigte KCl-Lsg., bis nach etwa einer Minute die Abscheidung der Verb. beginnt. — Graugrünes Pulver, u. Mk. sehr feine Nadeln. L. in Wasser. Weinland u. Gussmann (*a. a. O.*, 178).

6.	Berechnet	Weinland u. Gussmann Gefunden	7.	Berechnet	Weinland u. Gussmann Gefunden
Cr	16.32	16.03	Cr	15.87	15.66
C	36.34	36.24	C	35.33	35.24
H	4.73	4.77	H	5.22	4.84
N	5.85	6.0	N	4.27	4.11
			Cl	3.60	3.65

8. *Ferricyanid.* $[Cr_3(CH_3COO)_6Py_3(OH)_2]_3(Fe(CN)_6),9H_2O$. — Man fügt zu einer Lsg. von 12 g Rohacetat in etwa $1^1/_2$ l W. eine Lsg. von 15 g $K_3Fe(CN)_6$ in 50 g W. — Blaßgrünes Pulver mit einem Stich ins Gelbe; u. Mk. ebenso gefärbte rechtwinklige Tafeln. Weinland u. Gussmann (*a. a. O.*, 182).

9. *Chromat.* $[Cr_3(CH_3COO)_6Py_3(OH)_2](Cr_2O_7)[Cr_3(CH_3COO)_6Py_3(OH_2)(OH)]$ $^1/_2CrO_4$. — Man versetzt eine Lsg. von 10 g Rohacetat in 3 l W. mit einer Lsg. von 20 g CrO_3 in 100 ccm W. Waschen des Nd. mit wenig W. — Schmutzig gelbgrünes Pulver; u. Mk. gelbe flache, schlecht begrenzte Prismen. Weinland u. Gussmann (*a. a. O.*, 182).

8.	Berechnet	Weinland u. Gussmann Gefunden	9.	Berechnet	Weinland u. Gussmann Gefunden
Cr	17.25	17.5	Cr^{III}	17.00	16.95
C	38.40	38.22	Cr^{VI}	7.09	7.18 7.24
H	4.63	4.66	C	35.20	34.5
N	7.73	7.45	H	3.89	3.89
Fe	2.05	2.15 2.20	N	4.57	4.55

10. *Permanganat.* $[Cr_3(CH_3COO)_6Py_3(OH)_2](MnO_4),H_2O$. — Man versetzt eine Lsg. von 10 g Rohacetat in 5 l W. mit einer Lsg. von etwa 10 g $KMnO_4$ in 20 g W. Waschen des Nd. mit etwas k. W. — Violettrotes Pulver; u. Mk. rosarote Stäbchen. Swl. in Wasser. Weinland u. Gussmann (*a. a. O.*, 181).

	Berechnet	Weinland u. Gussmann Gefunden
Cr	17.02	17.26
C	35.28	35.05
H	4.10	4.4
N	4.58	4.44
Mn	5.98	5.68 5.65

P. Pfeiffer.

Chrom und Kalium.

I. Chrom, Kalium und Sauerstoff. D. *Kaliumchromate.* a) K_2CrO_4. — Gleich hier hinter lies im letzten Absatz auf S. 621. — α) *Wasserfrei.* — Natürlich als *Tarapacaït* in lebhaft gelben kleinen Fragmenten im Kaliche ($NaNO_3$). A. Raimondi (*Minéraux du Pérou*, **1878**; *Bull. soc. franç. minér.* **1**, (1878) 144).

Zu S. 622, Z. 10 v. o. — Zwillinge wie bei K_2SO_4. Mitscherlich. Zwillingslamellen auch beim Erhitzen. Baumhauer (*Z. d. Geol. Ges.* **35**, (1883) 639). Negative Doppelbrechung. Ebene der optischen Achsen a. Achse b ist erste Mittellinie. $\beta = 1.7131$ (C), 1.7154 (B), 1.7703 (F); $2V = 51°40'$, $2E = 97°30'$. Topsöe u. Christiansen. $2E = 92°$; schwache Dispersion, $\rho > v$. Grailich u. Lang. — Über 666° [vgl. unten] hexagonal. E. Groschuff (*Z. anorg. Chem.* **58**, 102; *C.-B.* **1908** I, 2133).

Zu S. 622, Z. 14 v. o. — Setzt man die Kristallisationsgeschwindigkeit des reinen $K_2SO_4 = 1.00$, so wird sie durch K_2CrO_4 0.75. Marc u. Wenk (*Z. physik. Chem.* **68**, (1909) 104; *C.-B.* **1910** I, 80).

Zu S. 622, Z. 17 v. o. — $D.^{18}$ 2.7319. J. L. Andreae (*Z. physik. Chem.* **76**, 491; *C.-B.* **1911** I, 1622).

Zu S. 622, Z. 6 v. u. im zweiten Absatz. — Nach der Basis geschliffene Platten zeigen nach schwachem Glühen sehr viele Zwillingslamellen. Die Umwandlung bewirkt häufig Zerspringen der Platten und kräftiges Fortschleudern. O. Lehmann (*Molekularphysik, Leipzig* **1888**, I, 172).

Zu S. 622, Z. 3 v. u. im zweiten Absatz. — F. 971°. Thermischer Umwandlungspunkt 666°. Die Farbe ändert sich beim Erhitzen allmählich mit der Temp. von Hellgelb nach Dunkelrot (schon bei 100° deutlich etwas dunkler gelb, bei 250° etwa apfelsinengelb, bei 400° wie $K_2Cr_2O_7$). Sie ist nicht wesentlich von der Zeitdauer des Erhitzens abhängig. Ihre Änderung zeigt keine polymorphe Umwandlung an. Beim ersten Erhitzen erfolgt Dekrepitieren durch eingeschlossene Mutterlauge; es hält bis zur Umwandlungstemp. an. Groschuff. Wechselt seine gelbe Farbe bei der Annäherung an eine Bunsenflamme in ein prachtvolles Rot, beim Erkalten wieder gelb. F. Rinne (*N. Jahrb. Miner.* **1900** I, 171).

Zu S. 622, Ende des dritten Absatzes. — Ausdehnungskoeffizient zwischen 18° bis 56°: 101×10^{-6}. Andreae.

Zu S. 622, Ende des vorletzten Absatzes. — L. in geschm. KNO_3; krist. beim Erkalten in Formen, die anfänglich einen anderen Habitus wie später haben, O. Schott (*Beiträge z. Kenntnis d. anorg. Schmelzverbb., Braunschweig* **1881**; *Z. Kryst.* **5**, (1881) 613); von ungeändertem Habitus. O. Lehmann (*Z. Kryst.* **5**, (1881) 613).

Auf S. 623 ist vor dem dritten Absatz einzufügen:

β) *Mit 4 Mol. H_2O.* — Zersetzungsprod. des $K_3[(CrO_4)_2(CN)_5],5H_2O$. — Man löst die bei der Darst. von $K_3[(CrO_4)_2(CN)_5],5H_2O$ [S. 1374] zuerst sich abscheidenden gelben Kristalle in möglichst wenig W., fällt mit A. ein rotes Öl, von dem ausgeschiedenes K_2CrO_4 abfiltriert wird, überschichtet das Öl mit A., läßt im $CaCl_2$-Exsikkator einen Tag stehen, löst die Kristalle wieder in wenig W. und verfährt wie vor. Nach vier- bis fünfmaligem Umkristallisieren rein. — Hellgelbe durchsichtige Prismen. Etwas pleochroitisch; im polarisierten Licht parallel der langen Kante Auslöschung. Beim Liegen an der Luft, noch mehr im Exsikkator, zers. unter Abgabe von H_2O. Schwach hygroskopisch. Ll. in W. und NH_3. Die wss. Lsg. reagiert neutral und ist dunkler als die von K_2CrO_4, heller als die von $K_2Cr_2O_7$. Riesenfeld (*Ber.* **41**, (1908) 3536). Wesch (*Über Chromsäurederivate, Dissert., Freiburg i. B.* (*Offenbach a. M.*) **1909**, 16).

	Berechnet	Wesch Gefunden			
K	29 38	29.80	29.64	29.72	
Cr	19.56	20.43	20.24	21.58	21.67
O (über Cr_2O_3)	9.00	9.41	9.32	9.37	

Die beiden ersten Werte für Cr sind titrimetrisch, die beiden letzten gewichtsanalytisch bestimmt. Der geringe Mehrgehalt in letzterem Falle rührt wahrscheinlich von einer Verunreinigung durch $Cr(CN)_3$ her. Wesch.

γ) *Lösungen.* — So lies auf S. 623 im Anfange des vierten Absatzes.

Zu S. 624, Ende des dritten Absatzes. — Molekulare Leitfähigkeit nach Jones u. Jacobson (*Am. Chem. J.* **40**, (1908) 355):

v	2	8	16	32	128	512	1024	2048
0°	96.50	111.3	117.8	124.6	140.1	147.1	150.1	151.4
12.2°	128.1	151.9	163.5	173.7	191.1	205.5	209.2	211.5
25°	165.7	196.0	213.5	227.2	252.9	272.0	276.2	279.9
35°	197.5	235.4	256.0	272.0	303.0	327.8	330.2	334.3

[Temperaturkoeffizienten im Original].

— Prozentuale Dissoziation nach Jones u. Jacobson:

v	2	8	16	32	128	512	1024	2048
0°	63.7	73.5	77.8	82.3	92.5	97.2	99.1	100.0
12.2°	60.6	71.8	77.3	82.1	90.4	97.2	98.9	100.0
25°	59.2	70.0	76.3	81.2	90.4	97.2	98.7	100.0
35°	59.6	70.4	76.6	81.4	90.6	98.1	98.8	100.0

Zu S. 624, Ende des fünften Absatzes. — Das Absorptionsspektrum der konz. Lsg. zeigt beträchtlich stärkere Absorption als das Beersche Gesetz erwarten läßt. H. C. Jones u. W. W. Strong (*Physikal. Z.* **10**, 499; *C.-B.* **1909** II, 961).

δ) *Chemisches Verhalten von K_2CrO_4.* — [Hier folgt der letzte Absatz von S. 624 und der erste von S. 625.]

b) $K_2Cr_2O_7$. — Auf S. 625 füge auf Zeile 4 von Abschnitt b) ein. — α) *Darstellung und physikalische Eigenschaften.* 1. *Trikline Form.*

Zu S. 625, Ende des vorletzten Absatzes. — Beziehungen zwischen Kristallisation und Auflösung: M. Le Blanc u. W. Schmandt (*Z. Elektrochem.* **16**, 114; *C.-B.* **1910** I, 888). Aus konz. Lsg. scheidet sich u. Mk. an den Rändern eines Tropfens zunächst sehr schnell ein Gewirr verästelter Kristallnadeln, dann langsamer tafel- und stabförmige Kristalle ab. Nach einiger Zeit wiederholt sich dieser doppelte Vorgang an irgendeiner Stelle des Tropfens usw. Er beruht darauf, daß die Lsg. sich zuerst im labilen Zustand befindet und dann plötzlich in den metastabilen übergeht. H. A. Miers (*Miner. Mag.* **15**, 39; *N. Jahrb. Miner.* **1909** I, 328; *C.-B.* **1909** II, 1839).

Zu S. 626, Z. 2 des zweiten Absatzes. — D. 2.670. Wyrouboff (*Bull. soc. franç. minér.* **13**, (1890) 306).

Zu S. 626, Z. 9 des zweiten Absatzes. — Krist. aus der Schmelze bei 400° in schönen durchsichtigen triklinen Kristallen, die bei der Abkühlung bei 240° rissig werden und zu einem undurchsichtigen Körper zerfallen. Diese Umwandlung ist trotz der starken Ausdehnung nicht von merklicher Energieänderung begleitet. (Keine Diskontinuität in der Erstarrungskurve.) R. v. Sahmen u. G. Tammann (*Ann. Phys.* [4] **10**, (1903) 879). Die Umwandlung ist bei sinkender Temp. deutlich mkr. zu erkennen. Sie kann durch erneute Wärmezufuhr bei gleicher Temp. wieder rückgängig gemacht werden. O. Lehmann.

Zu S. 626, Z. 11 im zweiten Absatz. — Wird beim Erwärmen sehr schön blutrot; nimmt beim Erkalten wieder die frühere Farbe an. Rinne. — F. 396°. E. Groschuff (*Z. anorg. Chem.* **58**, 102; *C.-B.* **1908** I, 2134).

Zu S. 626, Ende des dritten Absatzes. — 2. *Monokline Form.* — Man bereitet mit etwa 20 g $K_2Cr_2O_7$ eine sd. konz. Lsg., verd. diese mit $^1/_3$ ihres Vol. an h. W., fügt, indem man im Kochen hält, ein gleiches Vol. sd. konz. KSCN-Lsg. hinzu, läßt $^1/_2$ Stunde ruhig stehen, saugt ab und wäscht mit eiskaltem W. aus. — Gelbbraunes sehr voluminöses Kristallpulver von monoklin prismatischen, durchweg vollkommen gleichmäßig ausgebildeten Blättchen. Stets tafelig nach c(001). Große Annäherung der Form an das rhombische System, sodaß die (zweiachsigen) Kristalle scheinbar orientiert auslöschen. D. 2.10. Starke Doppelbrechung. Diese monokline Form ist gegen die trikline unter allen Umständen instabil und geht außerordentlich leicht in die trikline über; stets bei Berührung mit der Lsg., ja schon bei längerem Stehen an feuchter Luft. Sehr wahrscheinlich isomorph mit Ammoniumdichromat. O. Hauser u. H. Herzfeld (*Z. physik. Chem.* **68**, (1910) 175).

β) *Lösungen.* — Hierher die Angaben hinter dem dritten Absatz auf S. 626 und auf S. 627, mit folgenden Ergänzungen:

Zu S. 627, letzte Zeile des ersten Absatzes. — Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung in sehr verd. wss. Lsg. ist größer als einem vollständigen Zerfall in 3 Ionen entsprechen würde. Wahrscheinlich werden durch eine Rk. zwischen Salz und W. in diesem Falle mehr als 3 Ionen gebildet. T. G. Bedford (*Proc. Roy. Soc.* [A] **83**, 454; *C.-B.* **1910** II, 66). Das Verhältnis der gef. zur normalen Gefrierpunktserniedrigung erreicht bei sehr verd. Lsgg. den Wert 3.33, sodaß in den Lsgg. $HCrO_4'$ zugegen ist. Ungefährer Wert der Hydrationskonstante $K_H = 61$, entsprechend dem Gleichgewicht $2HCrO_4' \rightleftarrows H_2O + Cr_2O_7''$. M. S. Sherill (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, (1907) 1641; *C.-B.* **1908** I, 1524).

Zu S. 627, Ende des dritten Absatzes. — Absorptionsspektrum: Jones u. Strong (*Physikal. Z.* **10**, 499; *C.-B.* **1909** II, 961).

Zu S. 627, Ende des vorletzten Absatzes. — Molekulare Leitfähigkeit nach Jones u. Jacobson:

v	8	16	32	128	512	1024	2048
0°	109.1	116.6	122.6	129.9	133.0	133.6	136.8
12.6°	150.8	161.5	168.8	178 8	182.5	185.7	188.8
25°	195.5	209.3	219.4	231.5	237.3	240.6	245.5
35°	234.0	248.8	260.9	277.3	281.2	287.9	293.6

[Temp.-Koeffizienten im Original.]

— Prozentuale Dissoziation nach Jones u. Jacobson:

v	8	16	32	128	512	1024	2048
0°	79.8	85.2	89.6	95.0	97.2	97.7	100.0
12.6°	79.9	85.5	89.4	94.7	96.7	98.4	100.0
25°	79.6	85.3	89.4	94.3	96.7	98.0	100.0
35°	79.6	84.7	88.9	94.4	95.8	98.1	100.0

— Beim Stehen der Lsgg. ändert sich ihr Widerstand. Dies und eine geringe Änderung in der Farbe deutet auf eine langsame Änderung der Konstitution der Lsgg. Spring (*Arch. phys. nat.* [4] **29**, 145; *Bull. soc. chim. Bely.* **24**, 109; *Rec. trav. chim. Pays-Bas* **29**, 163; *Bull. Acad. Belg.* **1910**, 11; *C.-B.* **1910** I, 1090, 1668).

Zu S. 627, letzte Zeile. — Absorption von $K_2Cr_2O_7$ durch Knochenkohle usw.: S. Levites (*Z. Chem. Ind. Koll.* **9**, 1; *C.-B.* **1911** II, 1300).

γ) *Chemisches Verhalten.* — So lies auf S. 628, Z. 1 v. o. und füge ein:

Zu S. 628, Z. 3 v. o. — Die Zers. wird merklich bei etwa 1000° und schreitet allmählich fort unter B. schwarzgrüner, in W. unl. Oxyde. Groschuff. Beim Erhitzen von NH_4Cl mit $K_2Cr_2O_7$ [vgl. S. 343 und 1327] erfolgt die Rk. nicht nach Ramon de Luna (*Ann. Chim. Phys.* [3] **68**, 183; *J. B.* **1863**, 158): $2NH_4Cl + K_2Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + 2KCl + 4H_2O + N_2$, sondern es entstehen neben dem N auch Stickoxyde, im Durchschnitt 53.1% N, 45.1% NO, 1.7% NO_2. Wird die Temp. durch elektrische Heizung bei 288° bis 290° konstant gehalten, so ändert sich die Menge und die Zus. der Gase, sowie die des Rückstandes. In den Gasen wurde nur die Hälfte der von der Gleichung verlangten Menge N und W. gef. Die Zus. der Gase war: 95 Vol.% N, 2 bis 5% NO, 0.6 bis 2.2% NO_2. Der Rückstand enthielt $Cr_2O_3,2H_2O$ [S. 1329]. Die Zus. des Rückstandes ist auch nach den Mengenverhältnissen der Komponenten verschieden. Bei Überschuß von NH_4Cl entsteht eine violette Verb., wahrscheinlich $CrCl_3$, die bei Überschuß von $K_2Cr_2O_7$ nicht gefunden wird. Ferner enthält der Rückstand wahrscheinlich ein Nitrid [S. 1334]. Die Rkk. verlaufen nach den Gleichungen (der Komplex von Rkk. erklärt sich aus der Annahme, daß zuerst das NH_4Cl dissoziiert, und daß NH_3 schneller als HCl aus dem Rk.-Gemisch hinaus diffundiert): $2NH_4Cl + 2HCl + 2K_2Cr_2O_7 = 4KCl + 2Cr_2O_3 + NO + NO_2 + 5H_2O$. — $3NH_4Cl + 2HCl + 2K_2Cr_2O_7 = 4KCl + 2Cr_2O_3 + N_2 + NO + Cl + 7H_2O$. — $2NH_4Cl + 4HCl + 2K_2Cr_2O_7 = 4KCl + 2Cr_2O_3 + 2NO + Cl + 6H_2O$. — $4NH_4Cl + 6HCl + 2K_2Cr_2O_7 = 4KCl + Cr_2O_3 + 2CrCl_3 + 2N + 11H_2O$. — $2NH_4Cl + 8HCl + 2K_2Cr_2O_7 = 4KCl + 2Cr_2O_3 + N_2 + 3Cl_2 + 8H_2O$. Frankforter, Roehrich u. Manuel (*J. Am. Chem. Soc.* **32**, 178; *C.-B.* **1910** I, 997).

Zu S. 628, Z. 11 v. o. — HFl entfernt Cr beim Erhitzen fast völlig. W. K. van Haagen u. E. F. Smith (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, 1505; *C.-B.* **1911** II, 1306).

Zu S. 628, Z. 9 v. u. im ersten Absatz. — Verd. Lsg. löst etwas Fe; wirkt von einer bestimmten Konz. ab als Rostschutz. E. Heyn u. O. Bauer (*Mitt. Materialpr.-Amt* **26**, (1907) 1; *C.-B.* **1908** I, 2065).

Zu S. 628, vor Z. 4 v. u. — Zus. des monoklinen $K_2Cr_2O_7$:

		Hauser u. Herzfeld		
K_2O	32.01	32.00	32.41	32.01
Cr_2O_3	51.69		52.21	51.90
O (aktiv)	16.30	16.25	16.18	16.35
$K_2Cr_2O_7$	100.00		100.80	100.26

Dann ist einzufügen:

b[a]) K_2CrO_4 mit $K_2Cr_2O_7$. — Die Schmelze hat einen eutektischen Punkt bei 393° und 99% $K_2Cr_2O_7$. Beim Umwandlungspunkt des α- in β-K_2CrO_4 (666°) enthält sie etwa 75.5% $K_2Cr_2O_7$. Groschuff.

c) $K_2Cr_3O_{10}$. — Zu S. 629, Z. 4 v. o. — Man gießt von zuerst ausgeschiedenem KNO_3 ab und dampft ein wenig ein. Gereinigt durch Umkristallisieren aus HNO_3, D. 1.2. G. Wyrouboff (*Bull. soc. franç. minér.* **4**, (1881) 25).

Zu S. 629, Z. 10 im zweiten Absatz. — Zers. sich beim Schmelzen. Groschuff.

d) $K_2Cr_4O_{13}$. — Zu S. 629, Z. 3 v. u. — Will man nicht mkr. Kristalle erhalten, so stellt man eine leicht übersättigte Lsg. von c) in HNO_3, D. 1.41, her, gibt ein Stückchen von d) hinein und läßt bei einer 20° nicht übersteigenden Temp. 5 oder 6 Tage stehen. Wyrouboff.

Zu S. 630, Z. 12 v. o. — Wl. in k., zll. in h. Wasser. Wyrouboff.

Zu S. 630, Schluß von Abschnitt D. — Gef. 18.91% K_2O, 78.79 CrO_3, Summe 97.75 (ber. 18.98, 81.02). Wyrouboff.

E. *Kaliumperchromate.* b) K_3CrO_8. *Rotes Kaliumperchromat.* — Gleich hier hinter füge auf S. 631 ein. — α) *Wasserfrei.*

Auf Seite 631 füge hinter Abschnitt b) [jetzt b,α)] ein:

β) *Wasserhaltig.* — Man läßt eine Mischung von 20 ccm 25%ig. KCN-Lsg. mit 10 ccm 50%ig. CrO_3-Lsg. in einer Eis-NaCl-Kältemischung zu einem Brei erstarren, gibt unter ständigem Umschwenken langsam 5 ccm 30%ig. H_2O_2 zu, wobei das Gemisch nie vollständig auftauen darf, läßt nach beendeter Einw. noch 2 Stunden in Eispackung stehen, sodaß die Lsg. weder vollkommen erstarrt, noch vollständig auftaut, und filtriert nach Entfernung aus der Eispackung sofort nach dem Auftauen schnell. Kann, ebenso wie K_2CrO_4, $4H_2O$ [S. 1370], nur aus KCN-haltiger Lsg. gewonnen werden. [Über die Reinigung vgl. das Original.] — Rhombische Platten, deren spitzer Winkel etwa 45° beträgt. Etwas heller und durchsichtiger als das gewöhnliche Kaliumperchromat. Zeigt keinen merklichen Pleochroismus; im polarisierten Licht parallel zur kurzen Kante Auslöschung. Wird wasserfrei beim Liegen an der Luft oder beim Übergießen mit A. und Ae. Läßt sich ohne Verlust an Kristallwasser nicht trocknen, sodaß der Gehalt daran nicht bestimmt werden konnte. In W. bei 0° hinreichend l. und sehr beständig. Gefrierpunktserniedrigung (im Mittel aus je 2 höchstens um 0.003° vom Mittelwerte abweichenden Bestt.) 0.043, 0.051, 0.026, 0.053, also Mol.-Gew. 68.41, 81.81, 61.55, 78.72, demnach, da für vollkommene Dissoziation sich der Wert 74.39 ber., in verd. wss. Lsg. weitgehend dissoziiert. Ein indifferentes, nicht dissoziierendes Lsg.-Mittel konnte nicht gefunden werden. Aequivalente Leitfähigkeit bei φ = ccm/g-Aeq.:

φ	99180				198400				396700			
Λ	67.64	70.18	67.56	71.76	73.38	77.37	74.86	74.86	72.32	77.28	80.42	80.81
Λ im Mittel		69.28				75.12				77.71		

Aus Λ und Λ_∞ = 83.9 (durch graphische Extrapolation): Dissoziationsgrad 83, 90, 93. — Elektrolytische Beweglichkeit $^1/_3$ CrO_8''' = 18.6. Riesenfeld nach Kutsch (*Ber.* **41**, (1908) 3941). [Näheres bei Kutsch (*Dissert., Freiburg i. B.* **1907**).]

III. Chrom, Kalium und Schwefel. C. *Kaliumchromsulfate.* II. *Kaliumchromisulfate.* 1. $K_2SO_4,Cr_2(SO_4)_3$. d) *Mit 24 Mol. H_2O. Kaliumchromalaun.* — Zu S. 635, Z. 4 des letzten Absatzes. — Kristallzüchtung: Oltmanns (*Pharm. C.-H.* **51**, 200; *C.-B.* **1910** I, 1488).

Zu S. 635, Z. 8 v. u. — Bringt man einen Kristall in eine gesättigte Lsg. von basischem Ammoniumaluminiumalaun, so bleiben die Oktaederflächen unverändert, während die Würfelflächen langsam angegriffen werden. Lecoq de Boisbaudran (*Bull. soc. franç. minér.* **2**, (1879) 39).

Zu S. 636, Z. 8 v. o. — Magnetismus: Pascal (*Compt. rend.* **147**, 742; *C.-B.* **1908** II. 1911).

Zu S. 636, Z. 8 v. u. — Die Kristalle zerfallen unter der Einw. der Strahlen von 1 g $RaCl_2$ in lichtviolettes Pulver. Doelter (*Monatsh.* **29**, (1908) 1145; *C.-B.* **1909** I, 396).

Zu S. 637, Ende des dritten Absatzes v. u. — Äquivalent-Leitfähigkeit nach Fr. Schmiedt (*Beiträge z. elektrolyt. Oxydation des Cr, Dissert., Berlin* [Technische Hochschule] **1909**, 54):

φ	1	2	4	8	16	32	64	128	256	512	1024
$^1/_4KCr(SO_4)_2$ violett	32.6	39.3	44.5	52.5	60.4	69.2	80.6	94.6	110.3	129.3	150.5
grün	38.7	46.3	58.8	67.2	77.1	88.4	98.9	100.9	118.8	127.4	134.1

Zu S. 637, Z. 2 v. u. — Absorptionsspektrum: Jones u. Strong (*Physikal. Z.* **10**, 499; *C.-B.* **1909** II, 961).

D. *Kaliumsulfate mit Kaliumchromat.* a) K_2SO_4 mit K_2CrO_4. — Zu S. 640. Z. 2 v. u. im Abschnitt D, a). — Etwas K_2CrO_4 ändert den Winkel der optischen Achsen des K_2SO_4 (und umgekehrt), und zwar mit zunehmender Menge in abnehmendem Maße; bei 44% K_2CrO_4 im Gemisch erhält man die Achsen des K_2SO_4. G. Wyrouboff (*Bull. soc. franç. minér.* **2**, (1879) 95).

Zu S. 640, Ende von Abschnitt D, a). — Das Erstarrungsdiagramm der Schmelzen gibt für das bei höherer Temp. existierende α-K_2CrO_4 [vgl. S. 1370] mit hexagonalem α-K_2SO_4 und für das rhombische β-K_2CrO_4 mit rhombischem β-K_2SO_4 eine lückenlose Reihe von Mischkristallen ohne Maximum oder Minimum in der Schmelz- und der Umwandlungskurve. E. Groschuff (*Z. anorg. Chem.* **58**, 102; *C.-B.* **1908** I, 2134).

V. Chrom, Kalium und Halogene. B. *Kaliumfluorochromat.* $KCrFlO_3$. — Zu S. 642, Z. 7 dieses Abschnitts. — Tetragonale Bipyramiden o{111}; a : c = 1 : 1.14, (111) : (1$\bar{1}$1) = 74°, (111) : (11$\bar{1}$) = 65°. Streng nach P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 373).

D. *Kaliumchlorochromat.* $KCrClO_3$. — Zu S. 643, Z. 7 v. u. — Ebene der optischen Achsen b{010}. Fock (*Z. Kryst.* **23**, (1894) 217). [Dort ist die Verb. als Li-Salz bezeichnet.]

VII. Chrom, Kalium und Kohlenstoff. B. *Kaliumchromioxalate.* a) *Blaues Kaliumchromioxalat.* $K_3Cr(C_2O_4)_3,3H_2O$. — Zu S. 648, Ende des ersten Absatzes. — 4. Aus 3 Mol. $K_2C_2O_4$ und 1 Mol. $Cr_2(C_2O_4)_3$ (aus h. Lsg. von CrO_3 durch allmählichen Zusatz von 6 Mol. $H_2C_2O_4,2H_2O$). G. Wyrouboff (*Bull. soc. franç. minér.* **23**, (1900) 109).

E. *Kaliumchromcyanide.* b) *Kaliumchromicyanid.* $K_3Cr(CN)_6$. — Zu S. 654, Z. 17 v. o. — Positive Doppelbrechung. Ebene der optischen Achsen b. Achsenwinkel bei 22° (in Klammern ber.) und Hauptbrechungsindices nach Dufet bei Groth:

	Li	Na	Tl
2E	72°23′ (72°15′)	73°32′ (73°16′)	74°27′ (74°32½′)
α	1.5176	1.5221	1.5268
β	1.5198	1.5244	1.5292
γ	1.5324	1.5373	1.5423

F. — Hier hinter lies auf S. 655. — *Chrom, Kalium, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff.* a) $3KCN,CrO_4$. *Kaliumcyanid-Chromtetroxyd.* — Nun folgt Abschnitt F. von S. 655, dann:

b) $KCN,2K_2(CN)_2CrO_4,5H_2O$. *Bzw.* $K_5[(CrO_4)_2(CN)_5],5H_2O$. *Kaliumdichromtetroxydpentacyanid.* — Man läßt ein Gemisch von 20 ccm 25%ig. KCN-Lsg. mit 5 ccm 50%ig. CrO_3-Lsg. gut ausfrieren, versetzt allmählich

mit 5 ccm 30%ig. H_2O_2, läßt noch 12 bis 24 Stunden in Eispackung stehen, schüttelt nach dem Auftauen die tief dunkelrote Fl. mit A. aus, wäscht das dunkelrote Öl mit A. so lange, bis der A. klar bleibt, läßt das Öl mit A. überschichtet im Vakuum-Exsikkator stehen, filtriert nach 1 bis 2 Tagen von $K_2CrO_4,4H_2O$ [S. 1370] ab, läßt das mit A. überschichtete Öl (am besten bei Zimmertemp.) weiter stehen, bis kein Gemisch von $K_2CrO_4,4H_2O$ und F, b) mehr krist., filtriert die reine Verb. möglichst schnell ab, trocknet so gut wie möglich mit A. und Ae. und bewahrt im zugeschm. Gläschen auf. Aus der Mutterlauge krist. wieder obiges Gemisch und zuletzt nur noch $K_2CrO_4,4H_2O$. Kristallisationen bei 0° und bei 30° bis 40° geben schlechtere Ausbeuten. Verunreinigte Kristalle lassen sich umkristallisieren, indem man aus der Lsg. in möglichst wenig W. mit A. ein Öl ausschüttelt und dieses wie oben behandelt. Auch hier erhält man zuerst K_2CrO_4, $4H_2O$. Ein stärkerer Zusatz von H_2O_2 bei der Darst. hat eine Abscheidung von rotem Kaliumperchromat zur Folge. Mehr KCN würde das Öl zu sehr verunreinigen. Bei Zusatz von weniger KCN läßt sich kein Öl ausschütteln. — Tief dunkelrotbraune gut ausgebildete Prismen. Am Ende teils abgebrochen, teils unter 45° abgeschrägt. Etwas pleochroitisch. Im polarisierten Licht parallel der langen Kante Auslöschung. Äußerst hygroskopisch und sehr leicht zersetzlich, solange noch Spuren von Feuchtigkeit vorhanden sind. Gut haltbar im ganz kleinen P_2O_5-Exsikkator, wozu ein Wägegläschen von 4 cm Durchmesser benutzt wurde. Im üblichen Exsikkator gibt es zu viel HCN ab und verliert hiernach auch O. L. in W. mit rotbrauner Farbe und alkal. Rk. Die wss. Lsg. gibt die charakteristischen Rkk. der Chromtetroxydderivate (Violettfärbung mit Säuren) und der HCN. — Unter der Annahme der Dissoziation in 6 Ionen, entsprechend: $K_3[(CrO_4)_2(CN)_5] = 5K^{\cdot} + [(CrO_4)_2(CN)_5]^{'''''}$, beträgt das Mol.-Gew. 111.5. Gef. aus den Gefrierpunktserniedrigungen 0.213, 0.553, 0.850 (Mittel aus 3, 2, 2 Verss.) 78.88, 88.09, 89.53. Äquivalent-Leitfähigkeit Λ bei φ = ccm/g-Aeq.:

φ	2414	4828	9655	19310	38621	77242	3069	6138	12277
Λ	75.13	84.56	93.11	101.48	108.42	114.06	70.43	78.95	86.97
φ	24554	49107	98214	2729	5458	10915	21830	43661	87322
Λ	94.42	100.63	108.54	72.10	80.24	88.60	96.52	103.32	107.9

Aus Λ und $\Lambda_\infty = 134$: Dissoziationsgrad 0.54, 0.61, 0.67, 0.73, 0.78, 0.82. Aus diesem und der Gefrierpunktserniedrigung folgt: Die Verb. ist bei vollkommener Dissoziation in 10 Ionen zerfallen (gef. 9.8, 10.0, 10.7, Mittel 10.2), entsprechend: $K_5[(CrO_4)_2(CN)_5] = 5K^{\cdot} + [(CrO_4)_2CN]' + 4CN'$. Im Einklang damit riecht die wss. Lsg. stark nach HCN und zeigt die typischen CN-Rkk. — Gef. Cr : O_2 : K : C = 1 : 2.48 : 2.45 : 2.45; Cr : CN (titrimetrisch) : CN (gewichtsanalytisch) = 1 : 2.55 : 2.53; O_2 titrimetrisch 10.62, 18.84%; gasanalytisch 10.85, 10.31%; Cr 16.04, 15.98% (ber. 16.07). Riesenfeld (*Ber.* **41**, (1908) 3536); Wesch (*Dissert.*, 20).

c) $K_2(CN)_2CrO_4,NH_3,5H_2O$. *Bzw.* $K_2[CrO_4(CN)_2NH_3].5H_2O$. *Kaliumchromtetroxyddicyanidmonammin.* — Man gibt zu dem unter b) erhaltenen dunkelroten Öl oder zur wss. Lsg. von b) NH_3, bis die Lsg. schwach danach riecht und setzt im letzteren Falle A. zu. Auskristallisieren im $CaCl_2$-Exsikkator. — Gelbbraune lange feine Nadeln, die im polarisierten Licht parallel der langen Kante Auslöschung zeigen, aber nur schwach pleochroitisch sind. Bei gewöhnlicher Temp., wahrscheinlich wegen des hohen Wassergehaltes, nicht explosiv. Bei schnellem Erhitzen unter schwacher Feuererscheinung und Explosion zers. unter Hinterlassung eines Gemisches von Cr_2O_3 und K_2CrO_4. An der Luft hygroskopisch. In verschlossenen Gefäßen langsam zers. unter Abspaltung von NH_3 und HCN. Sll. in W. und NH_3 mit brauner Farbe. Die wss. Lsg. reagiert infolge hydrolytischer Spaltung schwach alkal. und zeigt die gewöhnlichen Rkk. der Chromtetroxydverbb., der HCN und des NH_3, die auch durch den Geruch wahrnehmbar sind. Gefrierpunktserniedrigung in

wss. Lsg. 0.230, 0.629, 1.032 (Mittel aus 3, 2, 2 Verss.); daraus Mol.-Gew. 76.96, 83.77, 87.19; ber. unter der Annahme der Dissoziation in 3 Ionen, entsprechend $K_2[CrO_4(CN)_2NH_3] = 2K^{\cdot} + [CrO_4(CN)_2NH_3]''$, 87.49. Äquivalent-Leitfähigkeit bei 18°:

φ	11701	23403	46805	93610	187220
Λ	98.11	107.61	116.45	124.08	128.25

Hieraus und aus dem durch graphische Extrapolation ermittelten $\Lambda_\infty = 153$ folgt: Dissoziationsgrad 0.64, 0.71, 0.76, 0.81, 0.84. Riesenfeld; Wesch (*Dissert.*, 38). [Vgl. a. die ausführlichen und allgemeinen Ausführungen über Chromtetroxyd-Verbb. im Original.]

	Berechnet	Riesenfeld Gefunden	
K	22.15	22.13	22.36
CN	14.71	12.20	12.11
Cr	14.74	14.75	15.01
O_2	11.31	10.85	11.19
NH_3	4.82	4.35	4.29

Der Gehalt an CN wurde zu niedrig gef., da die Verb. beim Trocknen sehr leicht HCN verliert, wie man am Geruch ohne weiteres erkennt. In einer frisch dargestellten Probe wurde gef. Cr : CN = 1 : 1.85 (nach obigen Analysen: 1 : 1.64). Riesenfeld.

G. *Kaliumchromirhodanid.* $K_3Cr(SCN)_6,4(3)H_2O$. — Zu S. 655, Z. 8 von Abschnitt G. — Pseudohexagonale Bipyramiden. a : c = 1 : 0.6793. o{10$\bar{1}$1}, mit Polkantenabstumpfung von m{10$\bar{1}$0}. (10$\bar{1}$1) : (01$\bar{1}$1) = *35°37′; (10$\bar{1}$1) : (10$\bar{1}$0) = 51°53′. Wie beim Mo-Salz ist die Zugehörigkeit zum hexagonalen System nur scheinbar; eine Platte senkrecht zur c-Achse hellt zwischen gekreuzten Nikols ohne Intensitätsänderung beim Drehen auf. C. Blass (*Z. Kryst.* **48**, (1911) 24). Eine Best. des K- und NH_4-Salzes von Voit (*Ann.* **141**, (1866) 185) hatte andere Ergebnisse geliefert; doch war die Messung an sehr schlechten Kristallen unternommen worden.

Auf S. 656 ist vor Abschnitt H. einzufügen:

Hat unzweifelhaft die Formel: $K_3[Cr(SCN)_6], 4H_2O$ (I.), nicht etwa $K_3[Cr(SCN)_6H_2O], 4H_2O$ (II.). Rosenheim (*Ber.* **42**, (1909) 2296).

	Berechnet für I.	II.	Kohn bei Rosenheim	
K	19.86	19.28	19.62	
Cr	8.83	8.57	9.11	9.14
SCN	59.09	57.33	58.79	59.04

Chrom und Rubidium.

A. *Rubidiumchromate.* a) Rb_2CrO_4. — Zu S. 656, Z. 9 von Abschnitt A, a). — Negativ doppelbrechend; b ist Ebene der optischen Achsen. Erste Mittellinie ist Achse c; $2H_a = 73°46'$ (rot), 76°5′ (grün); $2H_o$ = etwa 146° (weiß). Wyrouboff (*Bull. soc. franç. minér.* **4**, (1881) 129).

b) $Rb_2Cr_2O_7$. — Zu S. 656, Z. 2 des letzten Absatzes. — Zur Erzielung guter Kristalle muß man von 35° ab unter abs. Konstanthalten der Temp. kristallisieren. Wyrouboff (*a. a. O.*, 123).

Zu S. 657, Z. 1 v. o. — Die schön roten triklinen Kristalle ähneln dem $K_2Cr_2O_7$, die orangeroten monoklinen dem $(NH_4)_2Cr_2O_7$. Beide Formen treten in nahezu gleicher Menge, welches auch die Temp. sei, nebeneinander auf. Wyrouboff.

Zu S. 657, vor die Tabelle des Abschnittes A, b). — Swl. in W.: 5% bei 10°, 8% bei 26°, bei 35° erheblich stärker l., bei 60° 35%. Wyrouboff.

Zu S. 657, Z. 7 v. o. — Polemik über die Richtigkeit ihrer Beobachtungen und Folgerungen zwischen G. Wyrouboff (*Bull. soc. chim.* [4] **3**, (1908) 7) und W. Stortenbeker (*Bull. soc. chim.* [4] **3**, (1908) 481).

G. *Rubidiumchromioxalat.* $Rb_3Cr(C_2O_4)_3,3H_2O$. — Zu S. 658, Z. 4 v. u. — Monoklin prismatische Kristalle mit b{010}, m{110}, o{111}, ω{11$\bar{1}$}. (110) : (1$\bar{1}$0) = 88°52′, (110) : (111) = 59°42′, (110) : (11$\bar{1}$) = 62°18′, (111) : (1$\bar{1}$1) = *40°0′, (1$\bar{1}$1) : ($\bar{1}$11) = *58°, (111) : ($\bar{1}$11) = *39°40′, (11$\bar{1}$) : (1$\bar{1}\bar{1}$) = 41°6′. G. Wyrouboff (*Bull. soc. franç. minér.* **23**, (1900) 109). [S. a. P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1910**, III, 167).]

Zu S. 658, Z. 3 v. u. —Gef. bei 110° Verlust von 7.08% H_2O (ber. für 2½ Mol. 7.10). Wyrouboff.

Zu S. 658, Ende. — Gef. 44.67% Rb_2O, 12.12 Cr_2O_3, 8.60 H_2O (ber. 44.71, 12.19, 8.62) Wyrouboff.

Auf S. 658 ist hinter Verb. G. einzufügen:

H. *Rubidiumchromirhodanid.* $Rb_3Cr(SCN)_6.4H_2O$. — Wie die Li-Verb. [S. 1378] aus 26 g Rb_2SO_4, 22.5 g $Cr_2(SO_4)_3.7H_2O$ und 54.5 g $Ba(SCN)_2$, $2H_2O$ in verd. Lsg. Ausbeute 24 g, oder etwa 50% der ber. — Fast schwarze kompakte kleine Prismen, an beiden Enden zu Pyramiden zugespitzt. Auch aus wss. Lsg. ohne Schwierigkeit zu erhalten. Aus verd. Lsgg. außerdem rautenförmig verzerrte gefiederte Prismen, die denen der Li-Verb. ähneln. Das H_2O beginnt bei 110° zu entweichen; völlig wasserfrei bei 130° ohne Zers. Erheblich schwerer l. in W. und in A. als $K_3Cr(SCN)_6$. Verhalten gegen $AgNO_3$ wie bei der Li-Verb. — Gef. 10.13% H_2O (ber. 9.90). W. Osann (*Zur Chemie der Dipyridinchromsalze, Dissert., Zürich* **1907**, 70).

		Osann.	
Rb	39 04	38.83	38.79
Cr	7.94	7.94	8.30
SCN	53.03	52.72	52.91
$Rb_3Cr(SCN)_6$	100.01	99.49	100.00

Chrom und Cäsium.

A. *Cäsiumchromate.* — Gleich hier hinter füge auf S. 659 ein. — a°) *Allgemeines.* — Die Unters. des Systems Cs_2O-CrO_3-H_2O bei 30° ergab die Existenz von Cs_2CrO_4, $Cs_2Cr_2O_7$, $Cs_2Cr_3O_{10}$ und $Cs_2Cr_4O_{13}$. F. A. H. Schreinemakers u. D. J. Meijeringh (*Chem. Weekbl.* **5**, (1908) 811; *C.-B.* **1909** I, 11).

b) $Cs_2Cr_2O_7$. — Auf S. 659, Z. 3 von Abschnitt A, b) lies: — 2. Durch Zufügen von H_2SO_4 zu Cs_2CrO_4-Lsg. — 3. Durch Zusatz von 1 Äq. CrO_3 zu Cs_2CrO_4-Lsg. G. R. Fraprie (*a. a. O.*; *Z. Kryst.* **42**, (1907) 117).

Zu S. 659, Z. 5 von Abschnitt A, b). — Nach (2) orangerotes Pulver, viel leichter l. in h. als in k. W. Im Papinschen Topf bei 100° bis 20° Kristalle. Fraprie.

Auf S. 659 ist hinter A, c) einzufügen:

d) $Cs_2Cr_4O_{13}$. — [S. unter a°) (oben).]

B. *Cäsiumchromalaun.* $CsCr(SO_4)_2,12H_2O$. — Zu S. 659, Abschnitt B. — Die Brechungsexponenten gibt Soret schon *Arch. phys. nat.* [3] **14**, (1885) 96, entsprechend *Compt. rend.* **101**, (1885) 156) an.

Auf S. 660 ist vor „Chrom und Lithium" einzufügen:

F. *Cäsiumchromirhodanid.* $Cs_3Cr(SCN)_6.2H_2O$. — Wie die Li-Verb. [S. 1378] aus 22.25 g Cs_2SO_4, 14.75 g $Cr_2(SO_4)_3.7H_2O$ und 35.75 g $Ba(SCN)_2.2H_2O$. Aus W. umkrist. Ausbeute 19 g, also ⅘ der ber. — Fast schwarze gefiederte Blättchen. [Das im Original Folgende auf S. 71, Z. 1 v. u. und S. 72, Z. 1 u. 2 v. o. ist nach Privatmitteilung zu streichen.] Farbe (bei den kleineren Kristallen) lebhafter violettstichig als die der übrigen Alkalichromirhodanide. Wasserfrei bei mehrstündigem Erhitzen auf 130°. Merkliche Zers. erst weit über dieser Temp.

Weniger l. in W. als die Rb-Verb. Die wss. Lsg. ist sehr beständig gegen rauchende HNO_3; selbst bei Ggw. reichlicher Mengen fällt mit $AgNO_3$ das rotstichige $CrAg_3(SCN)_6$; nur durch längeres Erwärmen auf dem Wasserbade wird quantitativ AgSCN erhalten. — Gef. 4.12% H_2O (ber. 4.31). Osann (*Dissert.*, 71).

		Osann.	
Cs	49.94	49.56	49.72
Cr	6.52	6.59	6.34
SCN	43.55	43.39	43.20
$Cs_3Cr(SCN)_6$	100.01	99.54	99.26

Chrom und Lithium.

B. *Lithiumchromate.* a) Li_2CrO_4. β) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Zu S. 661, Z. 5 v. u. im ersten Absatz. — Die Schmelze gibt bei schneller Abkühlung ein durchsichtiges Glas. P. von Weimarn (*Z. Chem. Ind. Koll.* **9**, 25; *C.-B.* **1911** II, 1300).

Zu S. 661, Ende des ersten Absatzes. — 100 g W. lösen bei 20° 111 g der Verbindung. Von Weimarn.

L. *Lithiumchromioxalate.* $Li_3Cr(CO_4)_3,xH_2O$. — So lies auf S. 663, Z. 4 v. o.

a) *Mit $5^1/_2$ Mol. H_2O.* — Zu L,a) auf S. 663. — Isomorph mit $Li_3Al(C_2O_4)_3$, $5^1/_2H_2O$. G. Wyrouboff (*Bull. soc. franç. minér.* **23**, (1900) 111).

		Wyrouboff	
Li_2O	10.31	10.20	10.00
Cr_2O_3	17.50	17.34	17.41
C_2O_3	49.50	49.35	49.22
H_2O	22.69	22.99	
$Li_3Cr(C_2O_4)_3,5^1/_2H_2O$	100.00	99.88	

b) *Mit $8^1/_2$ Mol. H_2O.* — Zu L, b) auf S. 663. — Statt „sehr zerfließlich" lies „verwittert außerordentlich leicht". — Verliert an der Luft $4^1/_2$ Mol. H_2O (gef. 13.85%, ber. 13.62), bei 110° $5^1/_2$ Mol. (gef. 31.48%, ber. 31.20). Wyrouboff.

Auf S. 663 ist hinter Abschnitt L. einzufügen:

L^a. *Lithiumchromirhodanid.* $Li_3Cr(SCN)_6,7H_2O$. — Man gibt zu mässig konz. Lsg. von 50 g Li_2SO_4 in der Wärme unter Rühren und Zusatz von W. 91 g $Cr_2(SO_4)_3,7H_2O$, erhitzt die klare grüne Lsg. fast bis zum Sieden, gießt langsam unter Umrühren in eine mäßig verd. h. Lsg. von 226 g $Ba(SCN)_2,2H_2O$, filtriert, zieht das $BaSO_4$ noch ein- bis zweimal mit h. W. aus, erhitzt das Filtrat 6 Stunden über freier Flamme bis fast zum Kochen unter Ersatz des verdampfenden W., gibt $^1/_5$ Vol. A. zu und dampft bis zur beginnenden Kristallisation ein. Statt der kleinen undeutlichen Kristalle bei starker Winterkälte aus etwas verdünnteren Lsgg. gut ausgebildete. Über H_2SO_4 krist. nichts. Ausbeute 42 g, also nicht ganz $^1/_3$ der ber. — Tief dunkelrote, rautenförmig in die Länge gezogene gefiederte Prismen. Äußerst zerfließlich. Verwittert über H_2SO_4. Schm. bei mäßigem Erhitzen im Kristallwasser. Bei 110° nach und nach wasserfrei. Die wss. Lsg. gibt mit $AgNO_3$ rotstichiges $CrAg_3(SCN)_6$; wird aber vorher stark mit HNO_3 angesäuert und erwärmt, so fällt sofort AgSCN. Pyridin gibt keine Verb. $Py_2LiCr(SCN)_4$. — Gef. 18.12% H_2O (ber. 17.74). Osann (*Dissert.*, 69).

		Osann
Li	5.01	4.88
Cr	12.37	12.69 [12.44?]
SCN	82.64	82.43 (Mittel aus 82.39 u. 82.47)
$Li_3Cr(SCN)_6$	100.02	100.00

Chrom und Natrium.

I. Chrom, Natrium und Sauerstoff. B. *Natriumchromate.* a) $Na_4CrO_5,13H_2O$. *Tetranatriumchromat.* — Zu diesem Abschnitt auf S. 663. — Man läßt die konz. Lsgg. kurze Zeit stehen. Unter 0° tritt statt dessen stets $Na_2CrO_4,10H_2O$ auf. — Zerfließlich unter Aufnahme von CO_2. Löslichkeit:

t°	0	10	20.5	27.7	35	37
% Na_4CrO_5 in der Lsg.	33.87	35.58	38.05	40.09	44.09	45.13
Mol. Salz auf 100 Mol. W.	4.11	4.42	4.93	5.38	6.34	6.62

Ist in Lsg. wahrscheinlich hydrolytisch gespalten. F. Mylius u. R. Funk (*Abh. Phys.-Techn. Reichsanst.* **3**, (1900) 456).

	Berechnet	Mylius u. Funk Gefunden	
Na_2O	27.10	27.12	26.60
CrO_3	21.84	21.98	21.34

Zu S. 663, hinter Abschnitt B,a). — Durch weitere Zuführung von NaOH konnte ein *Salz der sechsbasischen Chromsäure* nicht erhalten werden. Mylius u. Funk.

b) Na_2CrO_4. α) *Wasserfrei.* — Zu S. 663, Z. 1 des letzten Absatzes. — $Na_2O + CrO_3 = Na_2CrO_4 + 77000$ cal. Mixter (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **26**, 125; *C.-B.* **1908** II, 1670).

Zu S. 664, Z. 2 v. o. — Löslichkeit nach Mylius u. Funk (*a. a. O.*, 451):

t°	0	10	18.5	19.5	21
% Na_2CrO_4 in Lsg.	24.04	33.41	41.65	44.78	47.40
Mol. Salz auf 100 Mol. W.	3.52	5.55	7.94	9.01	10.00
Bodenkörper	$Na_2CrO_4,10H_2O$				

t°	25.6	31.5	36	40	45	49.5	54.5	59.5	65
% Na_2CrO_4 in Lsg.	46.08	47.05	47.98	48.97	50.20	50.93	52.28	53.39	55.23
Mol. Salz auf 100 Mol. W.	9.52	9.90	10.2	10.6	11.2	11.5	12.2	12.7	13.7
Bodenkörper	$Na_2CrO_4,4H_2O$								

t°	70	80	100
% Na_2CrO_4 in Lsg.	55.15	55.53	55.74
Mol. Salz auf 100 Mol. W.	13.6	13.8	14.0
Bodenkörper	Na_2CrO_4		

Zerfällt in wss. Lsg. wohl in Na_4CrO_5 und $Na_2Cr_2O_7$. Mylius u. Funk (*a. a. O.*, 457).

β) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Zu S. 664, Z. 3 von Abschnitt B,b,β). — (111) : (1$\bar{1}$1) = 42°, (111) : (11$\bar{1}$) = 55½°. Spaltbar nach {010}. Negative Doppelbrechung; Ebene der optischen Achsen {001}; erste Mittellinie ist die b-Achse; $2H_a$ (rot) = 39°10′. G. Wyrouboff (*Bull soc. franç. minér.* **2**, (1879) 177). [S. a. P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1910**, II, 361).]

γ) *Mit 4 Mol. H_2O.* — Zu S. 664, Z. 12 von Abschnitt γ). — Geneigte Dispersion. $2E = 16°10'$ für Rot, 36°22′ für Grün. Die erste Mittellinie bildet mit der c-Achse im stumpfen Winkel β : 4°32′ für Rot, 7°4′ für Grün. G. Wyrouboff (*Bull. soc. franç. minér.* **5**, (1882) 160).

ε) *Mit 10 Mol. H_2O.* — Zu S. 665, Z. 18 v. u. — D. 1.483. Abbot bei Clarke (*Spec. Grav. of Solids, Washington* **1888**, 102).

c) $Na_2Cr_2O_7,2H_2O$. — Zu S. 666, Z. 10 v. u. — Die Fl. braucht keinen Überschuß an CrO_3 zu enthalten; man muß nur vor der Abkühlung oder der Verdunstung stark konzentrieren. Entsteht bei allen Tempp. G. Wyrouboff (*Bull. soc. franç. minér.* **14**, (1891) 77).

Zu S. 666, Z. 8 v. u. — Sehr große völlig klare Kristalle. Die monokline Form ist schon von Münzing (*Z. Kryst.* **14**, (1888) 64) erkannt worden, dessen Messungen aber schlecht mit den Berechnungen stimmen, und dessen optische Bestt. gänzlich fehlerhaft sind. Wyrouboff.

Zu S. 666, Z. 3 v. u. — Positive Doppelbrechung. Brechungsindices für die D-Linie nach DUFET: $\alpha = 1.6610$, $\beta = 1.6994$, $\gamma = 1.7510$, woraus folgt $2V = 83°54'$ (in geschwefeltem Methylenjodid beobachtet $83°42'$). Dispersion horizontal unbedeutend, nach den Achsen beträchtlich mit $\varrho > \nu$, denn in Bromnaphthalin ist der Achsenwinkel für D: $86°14'$, für Violett $88°34'$. Nur in trocknem Winter etwas haltbar, sonst sehr zerfließlich. WYROUBOFF.

Zu S. 667, Z. 5 v. o. — Außerordentlich ll. in Wasser. WYROUBOFF.

Zu S. 667, Z. 11 v. o. — Löslichkeit nach MYLIUS u. FUNK (*a. a. O.*, 452):

t°	0	17	34.5	52	72	81	93	98
% $Na_2Cr_2O_7$ in Lsg.	61.98	63.82	67.36	71.76	76.90	79.80	81.19	81.25
Mol. Salz auf 100 Mol. W.	11.2	12.1	14.2	17.4	22.8	27.1	29.6	29.8
Bodenkörper	$Na_2Cr_2O_7, 2H_2O$						$Na_2Cr_2O_7$	

STANLEYS Zahlen drücken vermutlich g Salz in 100 ccm der Lsg. aus. MYLIUS u. FUNK.

d) $Na_2Cr_3O_{10}$. — Gleich hier hinter ist auf S. 667, Z. 4 v. u. einzufügen. — α) *Wasserfrei* [?]. — [Vgl. a. β).]

β) *Mit 1 Mol.* H_2O. — Zu S. 668, hinter Z. 2 v. o. — Die aus der übersättigten Lsg. von $Na_2Cr_2O_7$ in CrO_3 beim Verdunsten über H_2SO_4 gewonnenen Kristalle enthalten (im Gegensatz zu der Annahme von STANLEY) 1 Mol. H_2O. — cm-lange Prismen. Verwittert über H_2SO_4. Neben der gesättigten Lsg. von 0° bis über 100° stabil; sll. in W. Hygroskopisch. Löslichkeit:

t°	0	15	55	99
% $Na_2Cr_3O_{10}$ in Lsg.	80.03	80.44	82.68	85.78
Mol. Salz auf 100 Mol. W.	19.9	20.4	23.7	29.9

— Gef. 4.90% H_2O (ber. 4.73). MYLIUS u. FUNK (*a. a. O.*, 453).

e) $Na_2Cr_4O_{13},4H_2O$. — Zu S. 668, Z. 4 v. o. — Enthält die Lsg. einen großen Überschuß von CrO_3, so treten, neben den Kristallen von e), Kristalle von freiem CrO_3 auf. In wss. Lsg. bilden sich also nicht Salze mit noch höherem Cr-Gehalt, etwa ein Hexa- oder Oktochromat. MYLIUS u. FUNK (*a. a. O.*, 454).

Zu S. 668, hinter Z. 5 v. o. — Bei 40° bis 50° sondert sich CrO_3 ab. Bei 40° in Berührung mit W. stabil, im Gegensatz zu der K- und NH_4-Verb. Konz. der gesättigten Lsg.:

t°	0	16	22
% $Na_2Cr_4O_{13}$ in Lsg.	72.19	74.19	76.01
Mol. Salz auf 100 Mol. W.	10.5	11.2	12.3

MYLIUS u. FUNK.

Zu S. 668, hinter Z. 8 v. o. — Gef. 11.65% Na_2O, 74.92 CrO_3 (ber. 11.62, 74.91). MYLIUS u. FUNK.

D. *Ammoniumnatriumchromat.* $(NH_4)NaCrO_4.2H_2O$. — Zu S. 669, Z. 4 v. o. — Man neutralisiert h. Lsg. von $(NH_4)_2Cr_2O_7$ mit Na_2CO_3 und kühlt ab. — Rhombisch bipyramidal. Kristalle wie die des isomorphen $(NH_4)NaSO_4.2H_2O$; Tafeln nach b{010} mit c{001}, m{110}, r{101}, q{011}, o{111}. a : b : c = 0.4780 : 1 : 0.8046. (110) : (1$\bar{1}$0) = *51°6', (111) : (1$\bar{1}$1) = 42°, (111) : (1$\bar{1}\bar{1}$) = 82°54, (111) : (11$\bar{1}$) = 67°12', (011) : (0$\bar{1}$1) = 65°32', (101) : (001) = *53°24'. [Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.* **1910**, II, 366). Deutlich spaltbar nach m{110}. Negative Doppelbrechung. Ebene der optischen Achsen a{100}; erste Mittellinie ist die b-Achse. Für Rot und Grün: $2H_a = 93°15'$ und $80°15'$, $2H_o = 108°0'$ und $129°30'$, $2V = 83°52'$ und $70°56'$. G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **2**, (1879) 176).

II. Chrom, Natrium und Schwefel. — Gleich hier hinter lies auf S. 669:

A. *Natriumchromsulfide.* a) Na_2CrS_2 [?]. — Man kalziniert die Lsg. von 3 kg entwässerten Na_2SO_4 und dem $Cr_2(SO_4)_3$ aus 1 kg käuflichem Chromihydroxyd mit 5 kg gemahlener Retortenkohle und behandelt mit dem elektrischen Lichtbogen. Die Schmelze erstarrt zu einem blättrig-kristallinischen sehr spröden Kuchen, dessen Bruch-

flächen dunkel und glänzend sind. — Gef. 13.99% Na_2S, 66.62 CrS, 15.60 C, 2.80 SiO_2, Summe 99.01. E. KUNHEIM (*Über die Einw. des Lichtbogens auf die Gemische von Sulfaten mit Kohle, Dissert., Berlin* **1900**, 40).

b) $Na_2Cr_2S_4$. *Natriumsulfochromit.* — So lies auf S. 669 statt „*Natriumsulfochromat*".

V. Chrom, Natrium und Phosphor. B. *Natriumchromipyrophosphat.* $NaCrP_2O_7$. — Zu S. 671, Z. 3 dieses Abschnitts. — Die Verb., die sich aus der vor dem Gebläse erhaltenen Schmelze über dem Bunsenbrenner abscheidet, wird mit HCl enthaltendem W. isoliert. Nimmt man reines W., so tritt außerdem ein anderes Salz in Schuppen und als Gallerte auf, das sich bei Zusatz von HCl vollkommen löst. K. A. WALLROTH (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **40**, (1883) No. 3, 34).

Zu S. 671, Z. 3 v. u. — Schön grüne mkr. Kristalle, die auf das polarisierte Licht wirken. Schm. nicht auf dem Platinblech, nimmt aber in der Wärme eine graubraune Farbe an, die beim Erkalten verschwindet. [Vgl. a. Z. 1 bis 6 im Abschnitt V. auf S. 671 und BERZELIUS (*Die Anwend. des Lötrohrs* **1844**, 77).] Unl. in allen Säuren. WALLROTH.

Auf S. 671 ist hinter Z. 20 v. u. einzufügen:

		WALLROTH			
Na_2O	62				
Cr_2O_3	153	30.66			30.60
$2P_2O_5$	284	56.91	56.88	57.05	
$Na_2O.Cr_2O_3,2P_2O_5$	499				

VII. Chrom, Natrium und Kohlenstoff. B. *Natriumchromioxalate.* a) $Na_3Cr(C_2O_4)_3,4^1/_2H_2O$. — Zu S. 672, Z. 9 v. u. — Etwas weniger l. als die Salze des NH_4, K und Rb. G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **23**, (1900) 110).

Zu S. 673, Z. 2 v. o. — Ebene der optischen Achsen b{010}; 1. Mittellinie senkrecht zu c{001}. Ziemlich starke Doppelbrechung. $\rho < v$. $2E = 67°36'$. WYROUBOFF.

c) *Ammoniumnatriumchromioxalat.* $(NH_4)_3Na_3Cr_2(C_2O_4)_6,7H_2O$. — Auf S. 673 lies Abschnitt B, c) folgendermaßen. — Aus $(NH_4)_6Cr_2(C_2O_4)_6,6H_2O$ und $Na_6Cr_2(C_2O_4)_6,9H_2O$. — Monoklin prismatisch. $a:b:c = 0.6003:1:0.4247$. $\beta = 90°20'$. Isomorph mit $(NH_4)_3Na_3Al_2(Cr_2O_4)_3,7H_2O$. Zeigt wie dieses die Kombination b{010}, a{100}, r{101}, $\omega\{11\bar{1}\}$, i{121}, n{210}, ferner $\rho\{10\bar{1}\}$. $(101):(100) = *54°30'$, $(11\bar{1}):(010) = *70°50'$, $(\bar{1}11):(101) = *71°40'$, $(210):(2\bar{1}0) = 33°24'$, $(101):(\bar{1}01) = 70°33'$, $(121):(101) = 34°40'$. Ziemlich vollkommen spaltbar nach b. Sehr starke negative Doppelbrechung. Ebene der optischen Achsen senkrecht zu {010}, bildet mit der o-Achse im stumpfen Winkel β einen Winkel von 80°. Erste Mittellinie [010]. $2E = 98°20'$. $\rho > v$. Sehr beständig; kann leicht umkristallisiert werden. Verliert bei 110° 6 Mol. H_2O (gef. 12.41%, ber. 12.25), das siebente erst unter Zers. Bei 90° wird die Achsenebene plötzlich senkrecht zu {100}, die Doppelbrechung merklich kleiner und der Achsenwinkel auf etwa 70° vermindert. Wird bei stärkerer Erhitzung unter Verlust von H_2O fast einachsig, während die Achsenebene senkrecht zu {100} bleibt. — Gef. 8.70% $(NH_4)_2O$, 10.87 Na_2O, 17.24 Cr_2O_3, 49.00 C_2O_3 (ber. 8.85, 10.54, 17.33, 48.99). WYROUBOFF (*a. a. O.*, 114). [Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1910**, III, 171).]

C. *Natriumchromrhodanide.* b) *Natriumchromirhodanid.* $Na_3Cr(SCN)_6$, $12H_2O$. — Zu S. 673, Z. 6 v. u. — Rosarote unvollkommen begrenzte lebhaft doppelbrechende Täfelchen, deren Schwingungsrichtungen den Begrenzungsflächen nicht parallel zu sein scheinen. STEINMETZ bei P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 11). Triklin. $\alpha = 74°01'$; $\beta = 107°44'$; $\gamma = 114°46'$. Kombination der 3 Pinakoide a{100} vorherrschend, b{010}, c{001}. $(001):(100) = *77°41'$: $(001):(010) = *99°55'$; $(100):(010) =$

*68°30'. Im stumpfen Winkel α beträgt die Auslöschung mit der Vertikalachse nach rechts: 62°30' Li, 63°15' Na, 60° Tl. Während also die Gruppe der Hexarhodanide von Mo untereinander keine Isomorphie zeigt, sind die entsprechenden Cr- und Mo-Salze durchaus isomorph. C. Blass (*Z. Kryst.* **48**, (1911) 26).

VIII. Chrom, Natrium und andere Alkalimetalle. A. *Kaliumnatriumchromate.* — Auf S. 674 ist im Abschnitt VIII, A. vor der Formel einzufügen:

A¹. *Allgemeines über Mischkristalle.* — K_2CrO_4 und Na_2CrO_4 sind unbegrenzt mischbar. Scacchi (*Mem. Accad. Nap.* **1**, (1864) bei G. Wyrouboff (*Bull. soc. franç. minér.* **2**, (1879) 98). Man erhält sehr leicht schöne optisch zweiachsige und einachsige Kristalle; die letzteren erst, wenn die Menge des Na_2CrO_4 über 20% steigt. Die optischen Eigenschaften des K_2CrO_4 werden erst durch 10% Na_2CrO_4 geändert, mit steigender Menge immer weniger, über 25% nicht mehr. Die Kristallisationen erfolgen annähernd in mol. Verhältnissen. Wyrouboff.

A². $K_3Na(CrO_4)_2$. a) *Wasserfrei.* (*Chromglaserit.*) — Zu S. 674, Z. 9 in diesem Abschnitt. — Krist. aus Lsgg., in denen $K_2CrO_4 : Na_2CrO_4 = 4 : 1$ bis $1 : 4$ Mol. ist. Gossner (*Z. Kryst.* **39**, (1904) 160).

Zu S. 674, Z. 14 dieses Abschnitts. — Die trigonale Modifikation ist isomorph mit $3K_2SO_4,Na_2SO_4$. Schrauf bei Von Hauer (*J. prakt. Chem.* **83**, (1861) 356).

Zu S. 674, Z. 15 dieses Abschnitts hinter $\beta = 90°46'$. — $\beta = 89°14'$. $a : b : c = 0.58327 : 1 : 0.89229$. Optisch positiv. [Weitere kristallographische Angaben im Original.] A. Johnsen (*N. Jahrb. Miner., Beil.* **23**, (1907) 286).

Zu S. 674, Z. 3 v. u. im ersten Absatz von VIII, A, a). — D. der monoklinen Modifikation 2.766. Johnsen.

Zu S. 674, letzte Zeile. — Gef. 27.85% Cr (ber. 27.96). Johnsen. — Die sehr seltenen vollkommen einachsigen außerordentlich dünnen Lamellen enthalten 37.4% K_2O, 8.7 Na_2O, 53.62 Cr_2O_3. Zwölf Bestt. des CrO_3 in Prodd, die durch sehr verschiedene Verff. erhalten worden waren und bemerkenswerte Unterschiede in den optischen Eigenschaften aufwiesen, haben im Maximum 53.62, im Minimum 52.78% CrO_3 (ber. 53.86) ergeben. Durch direkte Analyse 42.45% K_2O, 4.73 Na_2O (ber. 43.09, 4.16). Wyrouboff (*Bull. soc. franç. minér.* **3**, 1880) 204).

C. *Kaliumnatriumchromioxalat.* $KNa_2Cr(C_2O_4)_3,4H_2O$ *od.* $K_5Na_{19}Cr_8(C_2O_4)_{24}$, $32H_2O$. — Zu S. 675, Z. 6 von Abschnitt C. — Aus 1 Mol. $K_6Cr_2(C_2O_4)_6,6H_2O$ und 2 Mol. $Na_6Cr_2(C_2O_4)_6,9H_2O$, neben $K_6Cr_2(C_2O_4)_6,6H_2O$. G. Wyrouboff (*Bull. soc. franç. minér.* **23**, (1900) 113).

Zu S. 675, Z. 6 v. u. im Abschnitt C. — Die Kristalle haben dieselbe Form wie die von $K_5Na_{19}Al_8(C_2O_4)_{24},32H_2O$. Wyrouboff.

Zu S. 675, Z. 2 v. u. im Abschnitt C. — Verliert bei 110° 28 Mol. H_2O (gef. 13.67 bzw. 13.77%, ber. 13.48). Wyrouboff.

Zu S. 675, letzte Z. von Abschnitt C. — Läßt sich ohne Zers. umkristallisieren, sowohl in der Wärme wie in der Kälte, durch Abkühlen oder Verdunsten. Wyrouboff.

		Wyrouboff	
K_2O	6.28	6.20	6.30
Na_2O	15.75	16.01	15.90
Cr_2O_3	16.35	16.39	16.38
C_2O_3	46.20	46.00	
H_2O	15.41	15.54	
$K_5Na_{19}Cr_8(C_2O_4)_{24},32H_2O$	99.99	100.14	

D. *Rubidiumnatriumchromioxalat.* $Rb_3Na_3Cr_2(C_2O_4)_6,7H_2O$. — Auf S. 675, Z. 1 dieses Abschnittes lies. — Aus $Rb_6Cr_2(C_2O_4)_6,6H_2O$ und $Na_6Cr_2(C_2O_4)_6.9H_2O$. Wyrouboff (a. a. O., 116).

Zu S. 675, Z. 3 v. u. in diesem Abschnitt. — Ebene der optischen Achsen ist b{010}. Die erste Mittellinie ist senkrecht zu c{001}. $2E = 56°$. Starke negative Doppelbrechung. $\rho > v$. Vollkommen isomorph mit $Na_6Cr_2(C_2O_4)_6,9H_2O$. Verliert bei 110° 6 Mol. H_2O (gef. 9.76 bzw. 9.61%; ber. 9.96). WYROUBOFF.

Auf S. 675 ist hinter Z. 9 v. u. einzufügen:

		WYROUBOFF	
Rb_2O	25.82	25.59	25·69
Na_2O	8.59	8.68	8.66
Cr_2O_3	14.10	14.13	14.08
C_2O_3	39.86	40.05	
H_2O	11.63	11.76	
$Rb_3Na_3Cr_2(C_2O_4)_6,7H_2O$	100.00	100.21	

Auf S. 675 ist hinter D. einzuschieben:

E. *Lithiumnatriumchromat.* $LiNa_3(CrO_4)_2,6H_2O$. — Man verdunstet eine durch Li_2CO_3 abgestumpfte Lsg. von $Na_2Cr_2O_7$. — Ditrigonal bipyramidal. $a:c = 1:0.8978$. $\alpha = 100°30'$. r{100}, c{111}, o{11$\bar{1}$}, a{10$\bar{1}$}, x{51$\bar{3}$}. Die zuerst entstehenden Kristalle sind wie $LiNa_3(SO_4)_2,6H_2O$ ausgebildet; beim längeren Fortwachsen wird der Habitus prismatisch. (100) : (010) = 77°7', (100) : (111) = *46°2', (11$\bar{1}$) : (1$\bar{1}$1) = 104°3'. (11$\bar{1}$) : (111) = 64°8', (100) : (51$\bar{3}$) = 27°29'. — Gef. 3.20% Li_2O, 22.49 Na_2O, 47.84 CrO_3, 26.21 H_2O (ber. 3.60. 22.35, 48.09, 25.96). TRAUBE (*N. Jahrb. Miner.* **1894** I, 189). [Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 368).]

F. *Lithiumnatriumsulfatochromat.* $LiNa_3(S_{3/2}Cr_{1/2})O_8,6H_2O$. — Aus einer Lsg. von Na_2SO_4 und Li_2CrO_4 oder Na_2CrO_4 und Li_2SO_4 im Mol.-Verhältnis 1:1. — Über cm-große hellgelbe Kristalle. Gleicht in der Ausbildung dem reinen Sulfat. Ditrigonal bipyramidal. $a:c = 1:0.8982$; $\alpha = 100°30'$. r{100}, c{111}, o{11$\bar{1}$}, a{10$\bar{1}$}, x{51$\bar{3}$}. (100) : (010) = *77°8', (100) : (111) = 46°3', (11$\bar{1}$) : (1$\bar{1}$1) = 102°32', (11$\bar{1}$) : (111) = 64°17', (11$\bar{1}$) : (51$\bar{3}$) = 27°29'. Negativ doppelbrechend. — Gef. 3.59% LiO_2, 24.31 Na_2O, 31.28 SO_3, 12.69 CrO_3, 27.81 H_2O (ber. 3.89, 24.08, 31.09, 12.96, 27.98). TRAUBE. [Vgl. GROTH (II, 369).]

Chrom und Baryum.

I. Chrom, Baryum und Sauerstoff. B. *Baryumchromate.* a) $BaCrO_4$. — Zu S. 676, Darst. (3) von B.a). — Man isoliert die in der Schmelzmasse sitzenden Kristalle durch sd. Wasser. L. BOURGEOIS (*Bull. soc. franç. minér.* **2**, (1879) 83).

Zu S. 676, Abschnitt B, a), hinter Darst. (3). — 3ª. Man schm. $Ba(NO_3)_2$, $BaCO_3$, KCl und Cr_2O_3. GOLDBACH bei P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 390).

Zu S. 676, Z. 10 v. u. — Schwefelgelb, zuweilen (wohl durch Spuren von Cr_2O_3) sehr schön grün; gepulvert immer blaß grünlichgelb, ähnlich dem gefällten $BaCrO_4$. BOURGEOIS. Hellgelbe klare glänzende rhombische Tafeln. Wird bei Rotglut orangerot, beim Erkalten wieder gelb. A. DE SCHULTEN (*Bull. soc. franç. minér.* **27**, (1904) 131).

Zu S, 676, Z. 9 v. u. — Nach (3) m{110}, d{102}, u{012}, BOURGEOIS (B.); nach (3ª) a{100}, q{011}, d{102}, HINTZE bei GOLDBACH (H.); nach (4) c{001}, d{102}, m{110}, o{111}, v{514.8}, selten z{334}. DE SCHULTEN (Sch.). (102) : (1$\bar{0}$2) = *77°35' (Sch.), 76°30' (B.), 77°30' (H.); (110) : (1$\bar{1}$0) = *78°55' (Sch.), 77°49' (B.); (110) : (102) = 61°10', (111) : (11$\bar{1}$) = 51°16', (334) : (110) = 32°53', (5.10.8) : (102) = 49°49', (5.10.8) : (111) = 17°8' (Sch.); (011) : (01$\bar{1}$) = 74°1' (H.); (012) : (0$\bar{1}$2) = etwa 66° (B.).

Zu S. 677, Z. 9 v. o. — Löslichkeit aus der Leitfähigkeit auch bei F. KOHLRAUSCH (*Z. physik. Chem.* **64**, 129; *C.-B.* **1908** II, 1665). Leitvermögen bei —0.9° bis 28.1° 3.20×10^{-6} bei 0.028 mg-Aeq./l oder 3.5 mg/l (18°). KOHLRAUSCH. — Ll. in verd. HCl oder HNO_3 zu einer orangeroten Fl. BOURGEOIS.

Auf S. 678 ist vor Abschnitt II. einzufügen:

D. *Ammoniumbaryumchromat.* $(NH_4)_2Ba(CrO_4)_2$. — Durch Fällung einer Lsg. von $(NH_4)_2CrO_4$ mit $BaCl_2$ nach S. 1336. — Hält durch Adsorption eine kleine Menge (etwa 0.125 Mol.) $(NH_4)_2CrO_4$ fest. [Vgl. Analyse.] — Anfangs amorph. Wird in Berührung mit der Mutterlauge allmählich kristallinisch. Kleine, im durchfallenden Lichte u. Mk. blaßgelbe sechsseitige Täfelchen. Hinterläßt beim Erhitzen ein Gemenge von $BaCrO_4$ und Cr_2O_3. W. zers. in die Komponenten. M. Gröger (*Z. anorg. Chem.* **58**, (1908) 414).

	Gröger Gefunden (Mutterlauge und Kristalle nach 2 Wochen getrennt) %		Gröger Molekularverhältnis:			
NH_3	8.97	im Rohniederschlag	NH_3 :	BaO :	CrO_3 :	NH_4Cl
BaO	35.36		2.282	1	2.213	0.016
CrO_3	51.06	in der Mutterlauge	0.032	0	0.032	0.016
NH_4Cl	0.20	im Reinniederschlag	2.250	1	2.181	0

Chrom und Strontium.

A. *Strontiumchromate.* a) $SrCrO_4$. — Zu Z. 11 von Abschnitt A, a) auf S. 681. — Schön gelbe gewöhnlich gestreifte gut nach m{110} spaltbare wenig durchsichtige rhomboidale Blättchen. Isomorph mit $BaCrO_4$, $CaCrO_4$ und den Sulfaten. Bourgeois (*a. a. O.*, 123). Gelbe klare glänzende monokline Prismen. Wird bei Rotglut orangerot, beim Erkalten wieder gelb. De Schulten (*a. a. O.*, 134).

Zu S. 681, Z. 10 v. u. — Durch anhaltendes Rotglühen zers. Etwas l. in Wasser. Bourgeois.

Zu S. 682, Z. 2 v. o. — Gef. 49.28% CrO_3 (außerdem 0.07% Verlust bei Rotglut) (ber. 49.14). De Schulten (*a. a. O.*, 131).

b) $SrCr_2O_7,3H_2O$. — Zu S. 682, Z. 3 v. o. — Man teilt am besten eine ziemlich konz. Lsg. von CrO_3 in zwei gleiche Teile, sättigt den einen mit $SrCO_3$, fügt den andern zu, konzentriert stark und läßt abkühlen oder verdunsten. Entsteht bei allen Tempp. und Bedingungen. G. Wyrouboff (*Bull. soc. franç. minér.* **14**, (1891) 80).

Zu S. 682, Z. 10 v. o. — Positive Doppelbrechung; Achsenebene b{010}. Brechungsindices für die D-Linie nach Dufet: $\alpha = 1.7146$, $\beta = 1.7174$, $\gamma = 1.812$, woraus folgt $2V = 20°28'$, $2E = 37°27'$ (beobachtet $37°26'$). Sehr schwache geneigte Dispersion, $\rho < v$. Wyrouboff.

Zu S. 682, Schluß dieses Abschnitts. — Außerordentlich l. in W. — Gef. 23.81% Sr, 15.86 H_2O (ber. 24.42, 15.07). Wyrouboff.

Auf S. 682 ist vor Abschnitt B. einzufügen:

A^a. *Ammoniumstrontiumchromat.* $(NH_4)_2Sr(CrO_4)_2$. — Durch Fällung einer Lsg. von $(NH_4)_2CrO_4$ mit $SrCl_2$ nach S. 1336. — Hellgelber kristallinischer Nd.; u. Mk. trübe, ziemlich große kugelige Kristallaggregate. Hinterläßt beim Glühen $SrCrO_4$ und Cr_2O_3. Wird durch W. zerlegt. Gröger (*a. a. O.*, 415).

	Gröger Gefunden %		Gröger Molekularverhältnis			
NH_3	9.74	im Rohniederschlag	NH_3 :	SrO :	CrO_3 :	NH_4Cl
SrO	28.33		2.088	1	2.044	0.028
CrO_3	55.95	in der Mutterlauge	0.042	0	0.042	0.028
NH_4Cl	0.41	im Reinniederschlag	2.046	1	2.002	0

Auf S. 683 ist hinter Abschnitt G. einzufügen:

H. *Baryumstrontiumchromate.* a) *Isomorphe Gemische.* — Der gemischte Nd. von $BaCrO_4$ und $SrCrO_4$, der sich bei der Trennung von Ba und Sr nach Fresenius bildet, gehört zu der Klasse einfacher isomorpher Gemische, die zwei oder mehrere Metalle an dasselbe Säureradikal gebunden enthalten. In einer gesättigten Lsg. von $BaCrO_4$ wird bei Ggw. bestimmter Mengen $SrCrO_4$ und Essigsäure ein gemischtes kristallinisches Baryumstrontiumchromat von bestimmter Zus. gebildet. Diffusion in diese Substanz findet statt. Sie muß deshalb entweder als feste Lsg. angesehen, oder die Diffusion muß als eine mögliche Eigenschaft isomorpher Gemische betrachtet werden. Duschak (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 1827; *C.-B.* **1909** I, 686).

b) $BaSr(CrO_4)_2$. — Man verfährt mit gleichem Aeq. $BaCl_2$ und $SrCl_2$ wie bei (3) von $BaCrO_4$. [S. 676.] — Längliche Prismen vom Aussehen des $BaCrO_4$. Bourgeois (*a. a. O.*, 124).

Chrom und Calcium.

Auf S. 684 ist vor Abschnitt A. einzufügen:

A^0. *Chromcalcium.* — Reduziert man Cr_2O_3 mit Ca [s. S. 1321], so nimmt das Cr wechselnde Mengen (gef. bis 17.65%) Ca auf und hält sie auch beim Erhitzen mit verd. HNO_3 bis zum Sieden und beim tüchtigen Auswaschen mit W. fest. A. Burger (*Reduktion durch Ca, Dissert., Basel* **1907**, 13). — Entsteht aus Cr oder $CrCl_3$ und Ca nicht. L. Hackspill (*Bull. soc. chim.* [4] **1**, (1907) 896).

B. *Calciumchromate.* a) $Ca_2CrO_5{,}3H_2O$. — Zu S. 685, Abschnitt B, a). — 2. Übersättigen von CrO_3 mit Kalkmilch. — 3. Aus $CaCl_2$- und Na_4CrO_5-Lsgg. durch doppelte Umsetzung. — Nach (2) hellgelber voluminöser Nd.; nach mehreren Tagen polyedrische häufig getrübte Kristalle. Sie verlieren bei 135° einen Teil des H_2O. 1 T. l. in 230 T. W. ohne Zers. F. Mylius u. J. von Wrochem (*Abh. Phys.-Techn. Reichsanst.* **3**, (1900) 460).

	Berechnet		Mylius u. v. Wrochem Gefunden nach (2)		
2Ca	80	30.08	30.32	30.00	29.82
Cr	52	19.55	20.14	20.07	20.15
$3H_2O$	54	20.30	19.20		

b) $CaCrO_4$. — Gleich hier hinter füge auf S. 685 an. — α^0) *Allgemeines.* — Dann ergänze den ersten Absatz unter B, b) auf S. 685 durch Folgendes. — Das gipsähnliche α-Dihydrat ist die am wenigsten beständige Form; es geht in Berührung mit seiner gesättigten Lsg. langsam (merklich erst von 36° ab) in das Anhydrid über, unter 36° in das β-Dihydrat und das Monohydrat. Letzteres bildet Pseudomorphosen wegen Umwandlung in Hemihydrat und Anhydrid bei höherer Temp. (Erhitzen von 5%ig. Lsg. im zugeschm. Rohr auf 120°). Die die Wandungen bedeckenden würfelähnlichen Kristalle lassen auf die Zus. $CaCrO_4{,}^1/_4H_2O$ schließen, wobei der Gehalt an H_2O allerdings beträchtlich schwankt. Alle Formen gehen in das Anhydrid über, wenn auch z. B. das Monohydrat erst oberhalb 36° merklich. Mylius u. von Wrochem (*a. a. O.*, 471). Die Lsgg. reagieren alkal. Die Anwendung von Lackmus als Indikator ist sehr geeignet, wenn man zuvor CrO_3 mit $BaCl_2$ fällt. Mylius u. von Wrochem (*a. a. O.*, 459). Erhärtet in keiner Form mit W. wie gebrannter Gips. Mylius u. Von Wrochem (*a. a. O.*, 474).

α) *Wasserfrei.* — Zu S. 685, Z. 3 von Abschnitt b, α). — Darst. wie bei (3) von $BaCrO_4$ [S. 676]. L. Bourgeois (*Bull. soc. franç. minér.* **2**, (1879) 123). — Aus γ) bei etwa 300°. G. Wyrouboff (*Bull. soc. franç. minér.* **14**, (1891)

204). — Gelbe sehr lebhaft seidenglänzende feine Nadeln. Isomorph mit $BaCrO_4$, $SrCrO_4$ und den Erdalkalisulfaten. Bourgeois. Gelb, in der Hitze rot. Wyrouboff. Bei Rotglut weniger beständig als $SrCrO_4$. Etwas l. in Wasser. Bourgeois. Nimmt allmählich W. auf und löst sich dann als γ). Wyrouboff. Hat begrenzte Löslichkeit. Mylius u. Von Wrochem (*a. a. O.*, 474). Die Leitfähigkeit ergibt folgende Löslichkeiten: Läßt man geglühtes mit W. stehen und schüttelt in den ersten Tagen öfters, später weniger oft auf, so sind die Lsgg. nach 11 Minuten 0.013 n.; nach 6 Stunden 0.020 n.; nach 9 Stunden 0.024 n.; nach 33 Stunden 0.11 n.; nach 47 Tagen 0.18 n.; nach 130 Tagen 0.28 n. (meist ruhig stehend); nach 460 Tagen 0.30 n. (öfters geschüttelt); nach 477 Tagen 0.30 n. (noch reichlich Substanz vorhanden). Es gibt unzweifelhaft eine gesättigte Lsg. des Anhydrids. Kohlrausch bei Mylius u. Von Wrochem.

Auf S. 685 ist hinter B, b, α) einzufügen:

α¹) *Mit ¼ Mol. H_2O.* — [Siehe unter α⁰).]

β) *Mit ½ Mol. H_2O.* — Zu S. 685, Z. 2 des Abschnitts B, b, β). — Die gewöhnlich eintretende schwache Grünfärbung der Mutterlauge in Folge der Reduktions-Wrkg. des Glycerins beeinflußt nicht die Ausbeute. Doch unterbleibt bisweilen die Abscheidung der Verb. fast gänzlich; an deren Stelle bilden sich dann größere Kristalle des Monohydrats. Statt des bei 100° normaler Weise zu erwartenden Anhydrids entsteht das gelbe Kristallpulver, das um so leichter in das Anhydrid übergeht, je allmählicher seine Abscheidung erfolgt. Mylius u. Von Wrochem (*a. a. O.*, 467).

Zu S. 685, Z. 3 von Abschnitt B, b, β). — Nach Fock vermutlich rhombisch. P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 397).

Zu S. 685, Z. 4 von Abschnitt B, b, β). — Viel weniger l. als γ). Die Löslichkeit ist schwer mit voller Sicherheit zu bestimmen, da die Präparate schwer völlig einheitlich werden und die Sättigung sehr lange Zeit erfordert. Mylius u. Von Wrochem.

Zu S. 685, Ende von Abschnitt B, b, β). — Gef. 24.3% Ca, 5 bis 6.5 H_2O (ber. 24.5, 5.5). Mylius u. Von Wrochem.

γ) *Mit 1 Mol. H_2O.* — Zu S. 685, Z. 7 im Abschnitt B, b, γ). — Beim langsamen Verdampfen einer $CaCrO_4$-Lsg. bei 30° bis 70°. — In mehreren Tagen aus der gesättigten Lsg. beider Dihydrate durch freiwillige Umwandlung. — Beim Fällen der lauwarmen Lsg. mit Alkohol. Mylius u. Von Wrochem (*a. a. O.*, 466). — Man sättigt eine Lsg. von CrO_3 mit CaO, läßt zur Entfernung des überschüssigen CaO einige Zeit an der Luft stehen und verdunstet bei 60°. Bei gewöhnlicher Temp. entstehen kleinere, schlecht ausgebildete Kristalle. — Braungelbe stark glänzende Tafeln, von zuweilen 1 cm Seitenlänge. Rhombisch, ganz ähnlich dem Anhydrit. a : b : c = 0.9977 : 1 : 0.7995. [Weitere kristallographische Einzelheiten im Original.] G. Wyrouboff (*Bull. soc. franç. minér.* **14**, (1891) 203).

Zu S. 685, Z. 6 v. u. — Sehr energisch doppelbrechend. Dispersion sehr schwach. Achsenwinkel 105°. $D.^{15}$ 2.793; Mol.-Vol. 62.4. Verliert H_2O völlig gegen 300° und wird rot, beim Erkalten wieder gelb. Wyrouboff.

Zu S. 685, Z. 3 v. u. — Löslichkeit nach Mylius u. Von Wrochem:

t°	0	8	13	18	25	40	60	75	90	100
% $CaCrO_4$ in Lsg.	11.5	10.8	10.3	9.6	9.1	7.8	5.7	4.6	3.6	3.1
Mol. Salz auf 100 Mol. W.	1.50	1.39	1.33	1.23	1.15	0.98	0.70	0.56	0.43	0.37

Bei 20° lösen 100 T. W. 21.9 T., bei höherer Temp. beträchtlich mehr. Die w. Lsg. zers. sich etwas unter B. von basischem Salz. Wyrouboff.

Zu S. 686, Ende von Abschnitt b, γ). — Gef. 33.75% CaO, 56.50 CrO_3, 10.19 H_2O, Summe 100.44 (ber. 32.11, 57.57, 10.32). Es wurde zu viel CaO gef., weil etwas bei der Darst. gebildetes basisches Salz nicht völlig entfernt werden kann. Wyrouboff.

δ) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Zu S. 686, Z. 9 von Abschnitt δ). — Die Lsg. soll 25% Salz bei 0° enthalten. Mylius u. Von Wrochem (*a. a. O.*, 462).

Zu S. 686, Z. 21 von Abschnitt δ). — Das α-Dihydrat verwittert an der Luft in kürzester Zeit. Auch bei Luftabschluß werden die Kristalle trübe. MYLIUS u. VON WROCHEM.

Zu S. 686, Z. 6 v. u. im ersten Absatz des Abschnitts δ). — Löslichkeit nach MYLIUS u. VON WROCHEM:

α-Modifikation:

t°	0	20	30	45
% $CaCrO_4$ in Lsg.	14.75	14.22	13.89	12.53
Mol. Salz auf 100 Mol. W.	2.00	1.93	1.85	1.65

β-Modifikation:

t°	0	14	18	19.5	30	40
% $CaCrO_4$ in Lsg.	9.8	10.0	10.3	10.4	10.4	(10.4)
Mol. Salz auf 100 Mol. W.	1.25	1.28	1.33	1.34	1.34	1.34

Am Schluß von S. 686 ist einzufügen:

		MYLIUS u. VON WROCHEM Gefunden				
		α-Dihydrat				
Ca	20.8	20.6				
CrO_4	60.4					
H_2O	18.8		19.0	18.9	18.9	18.4
		β-Dihydrat				
H_2O	18.75				18.9	18.8 18.7

c) $CaCr_2O_7,xH_2O$. α) *Mit 3 Mol. H_2O.* — Zu S. 687, Z. 5 v. o. — Rote sechsseitige Tafeln, in deren gesättigter Lsg. bei 18° 61% $CaCr_2O_7$ vorhanden sind. Geht durch Temp.-Schwankung leicht in β) über. MYLIUS u. VON WROCHEM (*a. a. O.*, 460).

Anf S. 687 ist hinter Abschnitt C. einzufügen:

C[a]. *Ammoniumcalciumchromat*[?]. — Konnte analog der Ba-Verb. [S. 1384] nicht erhalten werden. GRÖGER.

Auf S. 687 ist hinter Abschnitt D. einzufügen:

D[a]. *Calciumjodatchromat.* $7Ca(JO_3)_2,8CaCrO_4$. — *Dietzeït.* Monoklin prismatische kleine Täfelchen nach {100}, mit {110}, {010}, {001}, {10$\bar{1}$} u. a. a : b : c = 1.3826 : 1 : 0.9515; β = 106°32'. Deutlich spaltbar nach {100}. D. 3.70. OSANN (*Z. Kryst.* **23**, (1894) 584) bei P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 444).

G. *Kaliumcalciumchromate.* a) $K_2CrO_4,CaCrO_4,xH_2O$. β) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Zu S. 688, Z. 8 von Abschnitt G, a, β). — 1[a]. Aus der unter b, β) erwähnten Lsg. bei gewöhnlicher Temp. über H_2SO_4. Die gelbe α-Modifikation bildet sich immer vor der braunen β-Modifikation und in größerer Menge. G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **14**, (1891) 255).

Zu S. 688, Z. 2 v. u. — Starke Doppelbrechung. Sehr starke gekreuzte Dispersion; $\rho < v$. WYROUBOFF (*a. a. O.*, 263).

Zu S. 688, letzte Zeile. — Beide Modifikationen sind entgegen A. RAKOWSKI (*Bull. Acad. Pétersb.* **1908**, 905; *C.-B.* **1909** I, 133) triklin. G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **32**, 6; *C.-B.* **1909** I, 1146).

Zu S. 689, Z. 1 v. o. — D.[15] der α-Modifikation 2.411, der β-Modifikation 2.596; Mol.-Vol. 160.5 bzw. 149.3. Die α-Modifikation ist etwas beständiger als die β-Modifikation. G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **14**, (1891) 256). Die α-Modifikation ist bis höchstens 20° beständig. RAKOWSKI.

Zu S. 689, Z. 4 v. o. — Die α-Modifikation beginnt etwas unter 100° H_2O abzugeben und wird bei 120° wasserfrei. WYROUBOFF.

Zu S. 689, Z. 5 v. o. — Die α-Modifikation ist etwas weniger l. als die β-Modifikation. Wyrouboff. Löslichkeit bei 0° 23.06 bzw. 23.01, bei 15° 25.06 bzw. 24.45 für die Modifikation α bzw. β. Lösungswärme —6.99 bzw. —5.45 Kal. Rakowski. Die Angaben über diese Lösungswärme und die Löslichkeit lassen sich nicht vereinigen. Wyrouboff.

Abschnitt G, b) auf S. 689 ist folgendermaßen zu ändern:

b) $K_2CrO_4,4CaCrO_4,xH_2O$. α) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Hierher das auf S. 689 Gebrachte.

β) *Mit $3^1/_2$ Mol. H_2O.* — Man sättigt eine k. oder lauwarme konz. Lsg. von $K_2Cr_2O_7$ mit CaO, läßt 24 Stdn. an der Luft stehen (um den Überschuß des CaO als $CaCO_3$ zu fällen), filtriert, erwärmt und läßt über H_2SO_4 kristallisieren. — Gelbe undeutliche kleine Kristalle, gewöhnlich zu Krusten vereinigt oder an den Wänden des Kristallisationsgefäßes sitzend. Swl. in W. — Gef. (als Mittel aus drei, wegen der Schwierigkeit, die Verb. rein zu erhalten, nicht völlig übereinstimmenden Analysen) 10.15% K_2O, 25.29 CaO, 57.37 CrO_3, 7.18 H_2O, Summe 99.99 (ber. 10.64, 25.37, 56.85, 7.14). Wyrouboff.

Auf S. 690 ist vor „Chrom und Magnesium" einzufügen:

K. *Baryumcalciumchromat.* $BaCa(CrO_4)_2$. — Man verfährt mit gleichen Äq. $BaCl_2$ und $CaCl_2$ wie bei (3) unter $BaCrO_4$ [S. 676]. — Längliche Prismen vom Aussehen des $BaCrO_4$. L. Bourgeois (*Bull. soc. franç. minér.* **2**, (1879) 124).

L. *Strontiumcalciumchromat.* $SrCa(CrO_4)_2$. — Darst. analog K. — Große dem $SrCrO_4$ ganz ähnliche Blätter. Bourgeois.

Chrom und Magnesium.

D. *Ammoniummagnesiumchromat.* $(NH_4)_2Mg(CrO_4)_2,6H_2O$. — Zu S. 692, Z. 3 von Abschnitt D. — Aus $(NH_4)_2CrO_4$ und $MgCl_2$ nach S. 1336. Die Lsg. bleibt lange Zeit klar, scheidet aber bei Erschütterung die Verb. ab. M. Gröger (*Z. anorg. Chem.* **58**, (1908) 416).

Zu S. 692, Z. 4 v. u. im ersten Absatz von D. — Prächtig gelbe Kriställchen. Hinterläßt beim Glühen graues Magnesiumchromit. L. in W. ohne Zers. Gröger.

	%	Gröger Gefunden	Gröger Molekular-Verhältnis: NH_3	MgO	CrO_3	NH_4Cl
NH_3	8.48	im Rohniederschlag	1.994	1	1.996	0.025
MgO	10.06					
CrO_3	49.81	in der Mutterlauge	0.056	0.002	0.056	0.025
NH_4Cl	0.34	im Reinniederschlag	1.938	0.998	1.940	0

Auf S. 693 ist hinter Abschnitt K. einzufügen:

K[a]. *Magnesiumdichromat mit Hexamethylentetramin.* $MgCr_2O_7,7H_2O$, $2C_6H_{12}N_4$. — Durch Einw. von konz. Hexamethylentetramin-Lsg. auf eine konz. Lsg. von $Mg(C_2H_3O_2)_2$ oder $MgSO_4$ und $K_2Cr_2O_7$. — Orangefarbige Schuppen oder Prismen. — Gef. 29.59% MgO + Cr_2O_3, 30.79 CrO_3, 17.01 N (ber. 29.71, 30.95, 17.33). Barbieri u. Lanzoni (*Atti dei Linc.* [5] **20**, (1911) I, 163).

L. *Kaliummagnesiumchromat.* $K_2Mg(CrO_4)_2,xH_2O$. — Zu S. 693, Z. 2 v. u.; vor a) einzufügen. — a[0]) *Allgemeines.* — Kristallisiert mit 2 und mit 6 Mol. H_2O; die älteren Angaben von Anthon, Schweitzer und Von Hauer [vgl. S. 694, Z. 6 v. o.], daß nur das Dihydrat existiere, rühren wahrscheinlich daher, daß sie bei Sommertemp. kristallisierten. G. Wyrouboff (*Bull. soc. franç. minér.* **14**, (1891) 253).

a) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Zu S. 694, Z. 8 v. o. — 3. Man verdunstet die Lsg. über 18°. Je höher die Temp. ist, um so größere Kristalle werden erhalten. — Trikline dünne Tafeln, selten länger als 0.5 cm in der größten Ausdehnung. Wegen der meist wenig geraden Flächen sind die Messungen sehr mäßig. WYROUBOFF.

Zu S. 694, Z. 12 v. o. — Spaltbar nach ρ (101) und r{101}. Ziemlich starke negative Doppelbrechung. $2E = 149°$. Dispersion sehr stark, $\rho < v$. WYROUBOFF (*a. a. O.*, 253, 263).

Zu S. 694, Z. 14 v. o. — $D.^{15}$ 2.602; Mol.-Vol. 142.5. WYROUBOFF (*a. a. O.*, 253).

b) *Mit 6 Mol. H_2O.* — Zu S. 694, Z. 2 von Abschnitt b). — Durch Verdunsten der Lsg. bei höchstens 18°. — Sehr schöne Kristalle von der Form aller Doppelsulfate der Mg-Reihe. WYROUBOFF.

N. *Rubidiummagnesiumchromat.* $Rb_2Mg(CrO_4)_2,6H_2O$. — Zu S. 694, unten. — Man mischt die Lsgg. der entsprechenden Mengen von Rubidiumchromat (aus RbOH und Chromsäure) und Magnesiumchromat und läßt langsam im Exsikkator verdunsten. — Schöne Kristalle. Form und Habitus ähnlich dem Cs-Salz. Monoklin. $a:b:c = 0.7558:1:0.4950$; $\beta = 104°55'$. [Winkelmessungen im Original.] TH. V. BARKER (*J. Chem. Soc.* **99**, (1911) 1327).

		BARKER	
Rb_2O	34.89	35.05	34.94
MgO	7.54	7.62	7.62
CrO_3	37.39	37.38	37.54
H_2O	20.18		
$Rb_2Mg(CrO_4)_2,6H_2O$	100.00		

O. *Cäsiummagnesiumchromat.* $Cs_2Mg(CrO_4)_2,6H_2O$. — Zu S. 695, Z. 3 v. o. — Aus den Lsgg. der Komponenten durch langsame Verdunstung über H_2SO_4. — Monoklin. $a:b:c = 0.7420:1:0.4886$; $\beta = 106°7'$. Formen: m{110}, c{001}, b{010}, q{011}, r{201}, o'{$\bar{1}$11}, o{111}. [Abbildung und Winkelmessungen im Original.] — Gef. 15.7% H_2O (ber. 16.5). BARKER. [Weitere Analysenzahlen fehlen.]

Chrom und Aluminium.

A. *Aluminiumchrom.* a) *Allgemeines.* — Zu S. 696, Abschnitt A, a). — 1. Aus Al und Cr im elektrischen Ofen. So können Legierungen mit mehr als 70% Cr nicht erhalten werden. Das Oxydationsbestreben des Al stört sehr. HINDRICHS (*Z. anorg. Chem.* **59**, 414; *C.-B.* **1908** II, 1241). — 2. Aus Cr_2O_3 und Al aluminothermisch. Zur Beschleunigung der Rk. wird $K_2Cr_2O_7$ [von OLIE JUN. (*Chem. Weekbl.* **3**, 662; *C.-B.* **1906** II, 1755) bei der Darst. des Cr angewendet] zugesetzt. HINDRICHS. Thermit-Al im Gemenge mit zuvor sorgfältigst getrocknetem Cr_2O_3-Pulver wird mit einer Zündmasse aus 80% BaO_2 und 20% Al versehen, die mit einem Streichholz entzündet wird. Die Rk. pflanzt sich nur fort, wenn die Mischung zuvor auf ungefähr 600° gebracht wird. Unter diesen Bedingungen hat die Entflammungsgrenze ein Gemisch, das theoretisch zu Al_2Cr führt. Die Könige lösen sich leicht vom Korund ab, sind hart und zerbrechlich und zeigen nur selten freie Kristalle. Kein Kristall kann von der M. getrennt werden. Al reißt beträchtliche Mengen Cr mit fort. Die Grenzen, in denen die Rkk. ausgeführt werden konnten, erlaubten nicht einen größeren Gehalt an Al als 35% zu erreichen. L. GUILLET (*Bull. soc. d'encourag.* **101**, (1902) II, 252, 254).

Es wurden die Verbb. AlCr und $AlCr_4$ isoliert. Die Könige werden poliert und mit $NaNO_3$ unter Wrkg. des elektrischen Stromes geätzt. Die Mischungen Cr, $AlCr_{10}$, $AlCr_5$ geben gleiche Photogramme mit sehr deutlichen Zellen, die andern glänzende, sich von weißem Grunde abhebende Kristalle.

Zus. der Mischung:	Cr	$AlCr_{10}$	$AlCr_5$	$AlCr_3$	$AlCr_2$	$AlCr_2$	Al_2Cr
%Gehalt Cr:	90.0	86.8	86.0	83.5	78.8	65.2	65.2
Formel		$AlCr_4$				AlCr	

GUILLET. — Al und Cr bilden eine hoch schmelzende [Legierungen mit 96% und 85.7% Cr waren bei 1900° (gemessen mit dem Wanner'schen Pyrometer) noch nicht geschmolzen] Verb. (wahrscheinlich $AlCr_3$), die nach mkr. Beobachtung mit Cr Mischkristalle gibt, mit fl. Al aber nur wenig (Lücke von weniger als 5% bis 55% Cr bei etwa 975°) mischbar ist. Der F. des Al wird durch Cr (weniger als 5%) um 19° erniedrigt. Schmelzen mit 2% und 5% Cr zeigen bei 563° einen kleinen Haltepunkt, für den es keine befriedigende Erklärung gibt. Die nach (1) hergestellten Legierungen sind an der Luft nicht haltbar; die untere (an Cr reichere) Schicht zerfällt nach einigen Tagen zu einem grauen kristallinischen Pulver. HINDRICHS.

b) AlCr. — Zu S. 696, Z. 7 von Abschnitt A, b). — 2. Aus einem Gemenge von 825 g Al und 1175 g Cr_2O_3, entsprechend $AlCr_3$ nach Darst. (2) unter a). GUILLET. — 3. Aus einem Al_2Cr entsprechenden Gemenge ebenso. GUILLET.

Zu S. 696, Z. 10 von Abschnitt A, b). — Silbergraues stark glänzendes Pulver. $D.^{20}$ 4.93 (ber. 4.60). GUILLET.

Zu S. 696, Z. 9 v. u. im Abschnitt A, b). — O greift bei 300° bis 500° an, Cl in der Wärme. W. wirkt nicht; Alkalien schwach, selbst beim Aufkochen. Langsam l. in k. H_2SO_4, HCl und Königswasser, ziemlich schnell beim Aufkochen. GUILLET.

Zu S. 696, Ende des vorletzten Absatzes. — Gef. nach (2) außer 0.95% Si: 33.25% Al, 65.25 Cr, Summe 99.45 (ber. 33.96, 66.04). GUILLET.

Auf S. 696 ist vor Abschnitt B. einzufügen:

c) $AlCr_4$. — 1. Aus einem Gemenge von 560 g Al und 1440 g Cr_2O_3, entsprechend $AlCr_{10}$, nach Darst. (2) unter a). — 2. Aus einer $AlCr_5$ entsprechenden Mischung ebenso. Bildet sich unter starker Kontraktion. — Silbergraues stark glänzendes Pulver. $D.^{20}$ 6.75 (ber. 5.78). Chemisches Verhalten wie bei b). — Gef. nach (1) (außer 3% Si) 10.9% Al, 86.8 Cr, Summe 100.7 (ber. 11.4, 88.6). GUILLET.

E. *Aluminiumchromichlorsulfat.* $AlCrCl_2(SO_4)_2,12H_2O$. *Bzw.* $[Al(H_2O)_6](SO_4)_2[CrCl_2(H_2O)_4],2H_2O$. — So lies auf S. 698 und füge dann auf Z. 6 v. o. im Abschnitt E. zu. — 26.6 g $CrCl_3,6H_2O$ in 27 g W. und 3 g verd. H_2SO_4 werden mit einer Lsg. von 33.3 g $Al_2(SO_4)_3$ in 44 g W. gemischt. Bei Anwendung von mehr $Al_2(SO_4)_3$ nach WERNER u. HUBER [S. 698] tritt leicht Verunreinigung durch $Al_2(SO_4)_3$ ein. Eine geringe Menge wird schon in Eiskühlung abgeschieden; auf Zusatz von 10 ccm konz. H_2SO_4 21 g, auf späteren Zusatz von 20 ccm noch 15 g. Waschen mit einer Mischung von A. und H_2SO_4, dann mit A. Ausbeute 74%. N. BJERRUM u. G. HIRSCHFELDT HANSEN (*Z. anorg. Chem.* **63**, 151; *C.-B.* **1909** II, 1202).

Auf S. 698 füge hinter Abschnitt E. ein:

E^a. *Aluminiumchromibromsulfat.* $AlCrBr_2(SO_4)_2,12H_2O$. *Bzw.* $[Al(H_2O)_6](SO_4)_2[CrBr_2(H_2O)_4],2H_2O$. — Analog der Verb. E. Ausbeute 80%. — Verliert in einem Tage über H_2SO_4 etwa 1 Mol. H_2O. — Gef. 19.87% $Al_2O_3 + Cr_2O_3$, 24.58 Br (ber. 19.65, 24.71). BJERRUM u. HIRSCHFELDT HANSEN.

Chrom und Silicium.

A. *Chromsilicide.* a) *Allgemeines.* — Zu S. 699, Z. 1 von Abschnitt A,a). — 1. Cr verbindet sich direkt mit Si bei hoher Temp.; in einem mit Koks geheizten Windofen, Ditte (*Introd. à l'étude des métaux, Paris* **1902**, 302), im elektrischen Ofen. Moissan (*Traité chim. min., Paris* **1905**, II, 602).

Zu S. 699, Ende von Abschnitt A,a). — 3. Aus Cr_2O_3 und SiC, R. Frilley (*Rev. Mét.* **8**, (1911) 476), oder aus Cr_2O_3, Si und C, Frilley, oder aus Cr_2O_3, SiC und C, L. Baraduc-Muller (*Rev. Mét.* **7**, (1910) 698) [vgl. a. Baraduc-Muller (*Rev. Mét.* **6**, (1909) 157)], bei hoher Temp. Man erhitzt [vgl. S. 1249] das Gemenge, dem etwa 1% CaO und MgO als Flußmittel zugesetzt werden, allmählich auf 1630°. Nimmt man 3 Mol. geglühtes 99.5%ig. Cr_2O_3, 4 Mol. reines 99.2%ig. SiC und 5 At. 94%ige Kohle, so erhält man eine bei 1590° vollkommen fl. Legierung, aus der zuerst Cr_3Si_2 krist. und mit Cr_3C_2 ein Eutektisches bildet, indem der größte Teil der Mischung nach $3Cr_2O_3 + 4SiC + 5C = 2Cr_3Si_2 + 9CO_2$, ein kleiner nach $3Cr_2O_3 + 5SiC = 2Cr_3C_2 + 4SiO_2 + Si + CO$ reagiert. Bei Anwendung von 1 Mol. Cr_2O_3, 1 Mol. SiC und 2 At. C krist. zunächst Cr_3C_2, dann Cr_2Si, die beide durch das Eutektische verkittet werden. Das Verhältnis der nach $Cr_2O_3 + SiC + 2C = Cr_2Si + 3CO$ und $Cr_2O_3 + SiC + {}^4/_3C = {}^2/_3Cr_3C_2 + SiO_2 + CO$ gebildeten Mengen Cr_2Si und Cr_3C_2 scheint teils bei gegebener Temp. von der Schnelligkeit der Erhitzung teils von der Konz. an Bestandteilen, die erst bei höherer Temp. reagieren, abzuhängen. Eine Trennung der Silicide von den Carbiden ist ohne Zers. der ersteren unmöglich. Baraduc-Muller. Die Darst. mit SiC oder SiO_2 und C im elektrischen Ofen bietet keine Schwierigkeiten; alle Legierungen sind viel leichter fl. als Cr oder Si allein, die meisten können leicht gegossen werden. (Es wurden aus Legierungen mit 10, 23, 40, 61. 77 und 89% Si 19 verschiedene Legierungen hergestellt.) Die Prodd. waren mit 0.5 bis 1.2% Fe (aus den Ausgangsmaterialien) und mit C verunreinigt. Der Gehalt an C betrug bei den Legierungen mit mehr als 15% bis 18% Si 0.3% bis 0.5%, bei den ärmeren viel mehr. Man kann ihn darin vermindern, wenn man in einem Ofen mit zwei Elektroden auf Dolomitherd in Ggw. eines sehr großen Überschusses an SiO_2 arbeitet und die Legierung mit überschüssigem Cr_2O_3 umschmilzt. So wurde ein an Si 10%ig. Prod. mit nur noch 1.4% C erhalten. Frilley. — 4. Cr nimmt bei höherer Temp. leicht Si aus einer dieses enthaltenden Umgebung auf; so bei Reduktion von Cr_2O_3 durch C aus dem Tiegelmaterial, Moissan (a. a. O., 600), selbst wenn die Tiegel mit Gestübbe gefüttert oder aus CaO hergestellt sind, Moissan (a. a. O., 596); bei Reduktion von Cr_2O_3 durch Ca in Glas- oder Porzellangefäßen [s. S. 1321]. A. Burger (*Reduktion durch Ca, Dissert., Basel* **1907**, 16).

Die Legierungen mit 0 bis 10% Si sind mattweiß, sehr kompakt, hart; es finden sich Drusen mit langen nadelförmigen Kristallen. Die mit 10% bis 25% Si sind mattgrau, zerfallen sehr leicht. Während diese Legierungen ohne deutliche Kristallisation sind, findet man bei denen mit 25% bis 70% Si fast immer mit Kristallen bedeckte Drusen; bei 25% bis 30% Nadeln, bei 35% bis 50% sehr deutliche gestreifte Prismen, die zum rhombischen System zu gehören scheinen und zusammen basaltähnlich aussehen. Von 50% Si ab werden die Prismen durch sehr feine und gedrängte Nadeln ersetzt, die der M. ein charakteristisches seidenartiges Aussehen geben. Über 70% Si erscheinen die Legierungen wie geschm. Si, weisen aber keine Kristalle von Si auf, wie man sie so häufig in hochprozentigem Siliciumeisen findet. — Alle Legierungen sind l. in den Schmelzen des Na_2O_2, der Alkalihydroxyde, des Gemisches der Alkalikarbonate, des KNO_3. Alkalihydroxyd-Lsgg. wirken weder k. noch w. auf die Legierungen mit 0 bis 50% Si, auf die übrigen teilweise. HNO_3 und H_2SO_4 sind unwirksam. H. HCl greift die Legierungen mit 20% bis 50% Si ziemlich schnell, die übrigen nicht an. HFl reagiert ähnlich, aber energischer; ihr Gemisch mit HNO_3 löst alle Legierungen leicht zu Chromisalzen. Königswasser wirkt auf die Legierungen mit 0 bis 50% Si unregelmäßig, auf die andern nicht. Frilley.

Eine Reihe bestimmter Verbb. ergeben die Diagramme [siehe Original] der spez. Geww. (D.), ihrer umgekehrten Werte (100 : D.) und der Mol.-Vol. (M. : D.):

% Si	0	10.24	17.04	21.12	23.21	26.56	32.72	35.00	39.60	47.24	51.00
D.	6.60	6.50	6.30	5.78	5.62	5.51	5.42	5.38	5.37	5.13	4.83
100 : D.	15.1	15.3	15.9	17.3	17.8	18.1	18.4	18.9	19.0	19.5	20.7
M. : D.	7.87	7.36	7.20	7.65	7.72	7.69	7.47	7.58	7.39	7.32	7.24

% Si	51.10	52.40	57.84	61.91	63.68	65.28	70.10	75.80	89 12	100.00
D.	4.75	4.70	3.96	3.49	3.42	3.29	3.10	2.90	2.65	2.40
100 : D.	21.0	21.3	25.2	28.6	29.2	30.4	32.2	34.5	38.1	41.6
M. : D.	7.62	7.61	8.93	9.47	9.83	10.20	10.49	10.81	11.18	11.66

Die Kurve von D. zeigt drei Knickpunkte in der Nähe von 21, 35 und 52% Si, die den Verbb. Cr_2Si, CrSi und $CrSi_2$ (ber. 21.05, 35, 51.85) entsprechen. Die homologen Punkte, für welche die Tangenten an die Kurve und an die ber. Hyperbole parallel sind, haben als Abszissen Werte von 15, 26 und 47%, die Cr_3Si, Cr_3Si_2 und Cr_2Si_3 (ber. 15.14, 26.41, 46.88) entsprechen. Das Diagramm von 100 : D. zeigt sechs Winkelpunkte für Cr_3Si, Cr_2Si, CrSi, Cr_2Si_3, $CrSi_2$ und Cr_2Si_7 (mit 65.33% Si), während Cr_3Si_2 nicht auftritt. Die Berechnung von M. : D. ergibt im Diagramm die Existenz von Cr_3Si, Cr_2Si und $CrSi_2$. Der Verb. Cr_2Si_7 entspricht ein deutlicher Wechsel im Aussehen der Legierungen. Während die mit 50% bis 65% Si aus einem Haufwerk feiner Nadeln bestehen, werden die mit höherem Gehalt an Si homogener und gleichförmiger infolge Änderung des Gleichgewichtszustandes in der festen Lsg. [Andere Eigenschaften obiger 19 Legierungen im Original.] FRILLEY.

c) Cr_3Si_2. — Zu S. 699, hinter Darst. (2) im Abschnitt A, c). — 3. Über Darst., Zus. und Eigenschaften einer C enthaltenden Verb. siehe oben unter a) und BARADUC-MULLER (*a. a. O.*, 608).

d) Cr_2Si. — Zu S. 700, Z. 3 v. o. — 4. Aus einem Gemenge von Cr_2O_3 und SiO_2 durch Al im Perrot-Ofen. Das Silicid trennt sich leicht von der Al_2O_3-Schlacke. C. MATIGNON u. R. TRANNOY (*Compt. rend.* **141**, (1905) 190). [Auch bei BARADUC-MULLER (*a. a. O.*, 697). Darst., Zus. und Eigenschaften einer C enthaltenden Verb. s. oben unter a) und bei BARADUC-MULLER (*a. a. O.*, 700).]

B. *Chrom, Silicium und Sauerstoff.* — So lies statt „B. *Siliciumchromat*?“ auf S. 700 und füge dann an:

a) *Chromisilikate.* — Vgl. F. ULFFERS (*J. prakt. Chem.* [2] **76**, (1907) 143).

b) *Chromkieselsäure*(?). — Nun folgt Abschnitt B. von S. 700.

Auf S. 700 füge vor dem letzten Absatz ein:

D^1. *Lithiumchromisilikate.* — Sind analog wie die Verbb. D^2,b), D^2,c) und D^2,d) nicht zu erhalten. WEYBERG.

D^2. *Natriumchromisilikate.* a) $Na_2O,Cr_2O_3,2SiO_2,1.4H_2O$(?). — Wird die Schmelze $7Na_2O$, Cr_2O_3, $10SiO_2$ [vgl. bei den künstlichen Zeolithen (S. 1314)], die wie eine Suspension von Cr_2O_3 in einem Glas aussieht, mit W. ausgelaugt, so erhält man einen feinen grünen Schlamm von nichtzeolithischen Eigenschaften, der wie Cr_2O_3 aussieht und sich nicht bis zum Verschwinden der alkal. Rk. auswaschen läßt. HCl zers. nicht, längeres Schmelzen mit $KNaCO_3$ oder HFl und H_2SO_4 schließt auf. — Gef. 18.32% Na_2O, 41.65 Cr_2O_3, 33.45 SiO_2, 6.80 H_2O, Summe 100.22 (ber. 17.32, 42.25, 33.53, 6.99). — Ähnliche Eigenschaften haben die Prodd. aus anderen Schmelzen. F. SINGER (*Über künstl. Zeolithe u. ihren konstitut. Zusammenhang mit and. Silikaten, Dissert., Berlin* [Techn. Hochschule] **1910**, 36). — Einfache Verbb. lassen sich auch auf anderem Wege nicht darstellen. W. PUKALL bei SINGER.

b) $2Na_2O,3Cr_2O_3,6SiO_2$. — Durch Schmelzen von 40 g einer Mischung von 2 Mol. SiO_2, 1 Mol. Cr_2O_3, 1 Mol. Na_2CO_3 und 40 Mol. NaCl während 72 Stunden im Platintiegel in voller Flamme des großen Teclu-Brenners und Auslaugen des NaCl. — Dunkelgrünes feines homogenes Pulver aus mkr. Kristallen mit angeschmolzenen Körnern. Rhombisch. Kombination von {110}, {100}, {010}, {011}, seltener {101}, {111}. Parallele Auslöschung; c ist Richtung der größeren optischen Elastizität. Stark pleochroitisch; parallel c gelblichgrün, senkrecht darauf bläulichgrün. Sd. konz. Säuren, mit Ausnahmen von HFl, zers. nicht. Geschm. B_2O_3 und Na_2CO_3 schließen auf. Z. Weyberg (*C.-B. Miner.* **1908**, 519).

c) $5Na_2O,2Cr_2O_3,11SiO_2$. — Aus 40 g einer Mischung von 4 Mol. Na_2SiO_3, 2 Mol. $Cr(OH)_3$ und 80 Mol. NaCl durch 48-stündiges Schmelzen und Auslaugen des NaCl. — Schmutzig grünes Pulver. U. Mk. sehr gute nadelförmige, teilweise stern- oder kreuzförmig verwachsene prismatische Kristalle und eine dunkelblaugrüne amorphe Substanz. Kristalle rhombisch. Kombination von {100}, {010}, {011}. Oft Kreuzungszwillinge, in denen die c-Achsen der Einzelindividuen um etwa 72° gegeneinander geneigt sind. c ist die Richtung der kleineren optischen Elastizität. Ohne merklichen Pleochroismus. Weyberg.

d) $3Na_2O,2Cr_2O_3,95SiO_2$. — Aus 40 g einer Mischung von 1 Mol. $(NH_4)_2Cr_2O_7$, 2 Mol. Na_2SiO_3 und 40 Mol. NaCl durch recht vorsichtiges allmähliches Erwärmen bis zum Zusammenschmelzen, dreistündiges Erhitzen auf Dunkelrotglut und Auslaugen mit W. — Hellgrünes vollständig homogenes, reines Pulver aus mkr. Kristallen, die geometrisch und optisch denen des Tridymit ähnlich sind. Weyberg.

	b)	Weyberg	c)	Weyberg	d)	Weyberg
Na_2O	13.16	13.20	24.28	24.21	2.99	3.00
Cr_2O_3	48.43	48.42	23.79	23.67	4.89	4.90
SiO_2	38.41	38.36	51.93	51.98	92.12	93.21
	100.00	99.98	100.00	99.86	100.00	100.11

E. *Aluminiumchromsilicide.* a) *Von unbestimmter Zusammensetzung.* — So lies auf S. 700, Z. 1 des letzten Absatzes, statt „a) *Allgemeines*".

b) $AlCr_2Si_3$. *Bzw.* $Al_2Cr_4Si_6$. — Zur letzten Zeile des ersten Absatzes auf S. 701. — Statt „bei b)" lies „bei c)".

c) $AlCr_2Si_4$. *Bzw.* $Al_2Cr_4Si_8$. — Auf S. 701 lies im ersten Absatz dieses Abschnitts überall „b)" statt „a)".

F. *Chromatsodalithe.* — Auf S. 701 lies hier hinter folgendermaßen:

a) $5Na_2O,4Al_2O_3,7SiO_2,CrO_3$. — 1. Man erhitzt das gepulverte Gemenge von 3 g einer Mischung aus 1 Mol. Na_2O, 1 Mol. Al_2O_3 und 2 Mol. SiO_2 mit 30 g Na_2CrO_4 im Platintiegel mit dem Teclubrenner, unterbricht den Vers. dreimal, befreit das Silikat vom Chromat durch Auflösen in W. und Filtrieren und schm. dann mit einer neuen Portion frischen Salzes. Nach 170 Stdn. meist kleine angeschm. Körner, nur vereinzelt kleine Würfel. — 2. Die Schmelze von 1.17 g Na_2CO_3, 2.60 g Kaolin (entsprechend Na_2O, $Al_2O_3,2SiO_2$) und 28 g Na_2CrO_4 liefert isotrope stark lichtbrechende Würfel und angeschm. Körnchen. Z. Weyberg (*C.-B. Miner.* **1904**, 727; *Z. Kryst.* **42**, (1907) 624).

			Weyberg
Na_2O	25.00	25.93	25.54
Al_2O_3	33.00	33.49	33.17
SiO_2	34.00	33.60	34.07
CrO_4	8.00	7.31	7.44
$5Na_2O,4Al_2O_3,7SiO_2,CrO_3$	100.00	100.33	100.22

b) $4(Na_2O,Al_2O_3,2SiO_2),Na_2CrO_4,5H_2O$. — [Nun folgt der Text unter F. auf S. 701.]

Auf S. 701 ist an den letzten Abschnitt anzufügen:

G. *Chromultramarine.* — Der zart hellgrüne Aluminiumchromzeolith $Na_2O(Al_2O_3.Cr_2O_3),2SiO_2,4H_2O$ gibt [vgl. S. 1308] beim Kochen mit Na_2S ein dem gewöhnlichen Ultramaringrün ähnliches Prod., das nur einen Stich ins Dunkellaubgrüne hat; bei Behandlung mit Na_2S_5 ein etwas heller und lebhafter gefärbtes Rohultramarin. Schles. Labor. für Tonind. Felix Singer (*D. R.-P.* 221344 (1909); *C.-B.* **1910** I, 1857).

G. Haas, A. J. Kieser u. Th. Arendt.

WOLFRAM.

B. Vorkommen. — Zu S. 703, Z. 4 v. o. — Auch WO_3,H_2O findet sich natürlich. Das Mineral von Salmo (Britisch-Columbien) ist goldgelb, D. 5.517, Härte 2.5, Harzglanz, auf der vollkommenen Spaltbarkeit Perlmutterglanz. T. L. Walker (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **25**. (1908) 305; *Z. Kryst.* **48**, (1911) 110).

Zu S. 703, Ende des ersten Absatzes. — Übersicht über die Lagerstätten; Anreicherung an der Oberfläche. G. Surr (*Min. World* **30**, (1909) 19; *Rev. Mét.* **6**, (1909) *Extr.*, 598). Scheelit, Wolframit und Wolframocker in Argentinien. Keyserling (*Z. prakt. Geol.* **17**, 156; *C.-B.* **1909** II, 56). In Colorado. H. R. van Wagenen (*Quart. Col. School of Mines*, April **1909**; *St. u. Eisen* **29**, (1909) 978). Im Ceder Canion-Bergbaubezirk, Stewens Co., Wash. (*Erzbergbau* **1910**, 343). Im Rand-Bezirk, meist mit Au verwachsen. Dolbear (*Eng. Min. J.* **90**, (1910) 904). [S. a. die Literatur unter Verwendung (S. 1401).]

Auf S. 703 ist nach dem ersten Absatz und auf S. 704 bis Schluß des ersten Absatzes an den betreffenden Stellen zu ergänzen:

Ferritungstit. $Fe_2WO_6,6H_2O$. — Gef. 26.6 (27.3) % Fe_2O_3, 37.1 (35.8) WO_3, 18.6 (20.9) Glühverlust, 14.7 (16.0) Unl., Summe 97.0 (100.0). W. T. Schaller (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **32**, 161: *C.-B.* **1911** II, 785).

Meymarit. — [S. a. S. 703, Z. 2 v. o.] Wahrscheinlich identisch mit Wolframit (WO_3,H_2O), nur im H_2O-Gehalt größere Schwankungen. Walker.

Scheelit. — Kritische Bearbeitung bei Walker. Analyse: W. Florence (*N. Jahrb. Miner.* **1903**, 725; *Z. Kryst.* **41**, (1906) 648).

Wolframit. — Gef. im aufbereiteten von unbekanntem Fundort: bei 110° 0,14 % H_2O; im trocknen Mineral 74.89 % WO_3, 1.58 SiO_2, 7.79 FeO, 12.38 MnO, 3.06 CaO, Spuren MgO, Summe 99.71. Radioaktive Substanzen, Nb, Ta, S und P fehlten; äußerst geringe Spuren von Sn waren zugegen. L. Weiss mit A. Martin (*Z. anorg. Chem.* **65**, (1910) 286). — Scandium-Gehalt: Eberhard (*Ber. Berl. Akad.* **1910**, 404; *C.-B.* **1910** I, 2008).

C. Verarbeitung der natürlichen Wolframverbindungen. — Gleich hier hinter ist auf S. 704 einzufügen:

a°) *Vorbereitung.* — Zur Aufbereitung von Wolframit läßt sich die Verschiedenheit der Bruchform unter Zuhilfenahme des Reibungswinkels verwenden. F. Freise (*Österr. Z. Berg-Hüttenw.* **59**, 284; *C.-B.* **1911** II, 495). — Zur Abscheidung von SnO_2 werden die Erze mit einem magnetischen Scheider nach einem mehrtägigen Digerieren mit verd. h. H_2SO_4 behandelt. Treloar u. Johnson (*Elektrochem. Z.* **16**, 10; *C.-B.* **1909** I, 1913).

a) *Auf Wolframate bzw. WO_3.* — Zu S. 706, Z. 3 v. u. — 5. Wolframit wird am besten mit CaO oder $CaCO_3$ unter Zusatz von NaCl oder $CaCl_2$ aufgeschlossen [vgl. a. (1) auf S. 707]. Halbstündiges Erhitzen auf 600° bis

700° genügt. Es müssen mindestens 50 g Marmor und 50 g $CaCl_2$ auf 200 g Wolframit angewandt werden. L. Weiss mit A. Martin (*Z. anorg. Chem.* **65**, (1910) 302). — 6. Das gepulverte Erz wird unter Druck und bei hoher Temp. mit Alkalihydroxydlauge unter Zusatz von CaO aufgeschlossen. Das Filtrat wird in üblicher Weise, z. B. durch fraktionierte Fällung, gereinigt. CaO bindet hauptsächlich SiO_2, Zn, Mn u. dgl., aber auch WO_3. Ein Überschuß ist daher zu vermeiden. Ist $CaWO_4$ gebildet worden, so wird es durch Na_2CO_3 umgesetzt. G. A. Hempel (*D. R.-P.* 221062 (1907); *C.-B.* **1910** I, 1660). — 7. Aufschluß-Verss. von Wolframit mit Na_2CO_3, $KHSO_4$, konz. H_2SO_4, konz. HCl, konz. HNO_3, Königswasser, wss. NaOH, fl. HFl, Schmelzen mit NH_4Fl, mit NaOH, mit CaO, allein und mit Zusatz von $CaCl_2$ oder NaCl, mit $CaCO_3$ und NaCl oder $CaCl_2$, mit $CaCl_2$, mit Mg-Verbindungen [wegen aller Einzelheiten vgl. das Original] bei Weiss u. Martin (*a. a. O.*, 299).

b) *Auf metallisches Wolfram.* — Zu S. 707, Darst. (4) im ersten Absatz. — Durch Reduktion von Wolframit mit Kohle im elektrischen Ofen und nachfolgendes Schmelzen mit Wolframsäure läßt sich eine an C sehr arme W-Fe-Legierung herstellen. [Einzelheiten im Original.] Weiss mit Martin (*a. a. O.*, 296).

Zu S. 707. Ende des ersten Absatzes. — 6. Reduktion von Wolframit mit Al nach dem Goldschmidt'schen Verf. [wegen der Einzelheiten vgl. das Original] gibt leicht Legierungen mit Fe und Mn von sehr hohem Gehalt an W. Reines Metall kann nicht gewonnen werden. Auch durch Behandlung mit Säuren konnten die gebildeten Legierungen von den Beimengungen nicht völlig befreit werden. Weiss mit Martin (*a. a. O.*, 289). — 7. Ein Gemisch von Wolframit mit Zinkpulver brannte nicht einmal ab. Mit Mg-Pulver wird helle Weißglut erzielt; man erhält (1 T. Wolframit zu 4 oder 3 T. Mg) eine schwarze zellige M., die keine Spur Metall enthält. Weiss mit Martin (*a. a. O.*, 296).

D. Darstellung des Metalls. — Zu S. 708, Darst. (5). — Aus Wolframaten und H, der mit N verd. ist, wie bei Ti [S. 1207]. J. Schilling.

Zu S. 708, hinter Darst. (5). — 5ª. Aus den Oxyden durch ein Gemenge von Carbid (CaC_2) und Silicid (Siliciumeisen). El. Furnaces & Smelters Ltd. (*Franz. P.* 427537 (1911); *Rev. Mét.* **8**, (1911) *Extr.*, 876).

Zu S. 708, hinter Darst. (9). — 9ª. Aus WS_3 und CaO unter Einw. des elektrischen Stromes. Behandelt man im Acheson-Graphittiegel als Kathode (Acheson-graphit-Anode) unter Zusatz von etwas $CaFl_2$ mit 100 bis 500 bzw. 300 bis 600 Amp. bei 35 bis 45 Volt (45 Minuten), so erhält man am oberen Rand der Schmelze bzw. auf dem Boden des Tiegels Metall mit 88.29% W und 0.60 Si bzw. 98.96% W, 0.35 Si, 0.86 C. In einem gewöhnlichen Graphittiegel wurde ein Prod. erhalten mit 25.64% W, 9.08 Si, 11.62 Al, 51.26 Fe. Weiss mit Martin (*a. a. O.*, 321).

Zu S. 708, hinter Darst. (10). — 10ª. Aus WCl_6 durch C bei 1000° bis 1500°. Pring u. Fielding (*J. Chem. Soc.* **95**, 1497; *C.-B.* **1909** II, 1524). [Apparatur im Original.]

Zu S. 708, hinter Darst. (11). — 11ª. Man elektrolysiert eine Lsg. von Perwolframsäure oder ihren Salzen in wss. oder organischen Lsg.-Mitteln. Wolfram-Lampen-Akt.-Ges. (*D. R.-P.* 231657 (1910); *C.-B.* **1911** I, 855). — 11ᵇ. Man elektrolysiert die Lsg. eines direkten Salzes (z. B. WCl_6) mit einer organischen stromleitenden Fl. (z. B. Aceton). So können dauerhafte Überzüge auf Pt, Ni usw. erhalten werden. Wolfram-Lampen-A.-G. (*D. R.-P.* 237014 (1910); *C.-B.* **1911** II, 410).

Zu S. 708, hinter Darst. (12). — 12ª. Durch Schmelzflußelektrolyse von Wolframsäure zwischen Elektroden aus Achesongraphit mit 150 bis 350 Amp. bei etwa 60 Volt, Tiegel Kathode. Mit 150 bis 200 Amp. wurde ein Metall mit 85.44% W (+Si), 12.15 Fe, 2.76 Al, Spuren Ca, Summe 100.35, erhalten; mit 300 bis

350 Amp. und 30 bis 60 Volt [Anordnung der Apparatur im Original] ein Prod. mit 90.49% W und 0.88 Si, Fe, Al und Ca in Spuren (C-Best. nicht ausgeführt). Durch Elektrolyse in Kryolith-Schmelze bei etwa 1000° mit 250 Amp. und 13 bis 14 Volt [Einzelheiten im Original]. Man erhält ein ziemlich reines W als vollkommen geschm. Kügelchen bis zu 0.5 mm Durchmesser in einer homogenen grauen M. (gef. 96.34% W, 0.61 Si, 0.74 Fe, 2.41 Al, Spuren Ca, Summe 100.10). Bei höheren Tempp. (mindestens 1500°) konnten größere oder besser geschm. Metallflitter nicht erhalten werden. Weiss mit Martin (*a. a. O.*, 309). — 12b. Elektrolyse von Baryumwolframat, das durch Fällen einer fast neutralisierten Wolframsäure-Lsg. in NH_3 mit $BaCl_2$-Lsg erhalten und bei heller Weißglut im Achesongraphittiegel geschm. ist, gibt mit 250 Amp. bei 20 Volt [Einzelheiten im Original] an der Tiegelwandung (Kathode) einen sehr dünnen metallischen Überzug und eine mit Metallpulver völlig durchsetzte Schlacke, die nach dem Pulvern mehrfach mit verd. HNO_3, W. und NH_3 behandelt wird. Anwendung eines Cu-Ofens ist ungünstig. [Näheres im Original.] Prod. mit 89.58% W, 0.42 Si, 4.32 Fe, 2.99 Al, 2.54 Ba, Summe 99.85. Weiss mit Martin (*a. a. O.*, 314). Günstig ist Zusatz von $BaCl_2$. Erhalten wurden [wegen aller Einzelheiten vgl. das Original] Proben von folgender Zus.: 90.98 (94.45)% W, 0.32 (0.85) Si, 3.07 (2.44) Ba, 1.99 (—) C, Summe 96.36 (97.74). Weiss mit Martin (*a. a. O.*, 316).

Zu S. 709, Z. 11 v. o. — 13a. Durch Reduktion von WO_3 mit Ca-Dampf im Eisenschiffchen in der Leere [Apparat s. S. 1207]. Man entfernt CaO durch Behandlung mit verd. HNO_3. (Bei geringer Erwärmung wird auch W angegriffen.) [Analyse weiter unten.] A. Burger (*Reduktion durch Ca. Dissert., Basel* **1907**, 17). Weder mit Ca noch mit Ceritmetallen (Mischmetall) gelingt es, brauchbares reines W aus Wolframsäure zu erhalten. Weiss mit Martin (*a. a. O.*, 309).

Zu S. 709, Darst. (14). — [Vgl. a. Stavenhagen (*Ber.* **35**, (1902) 909); Kupelwieser (*Österr. Z. Berg-Hüttenw.* **47**, (1899) Nr. 12); A. Martin (*Über die Darst. von metall. W, Dissert., München* [Techn. Hochschule] **1908**, 42).] Die Prodd. aus WO_3 und Al enthalten ziemlich viel Al. Man erhält schlechte Ausbeuten, bessere vielleicht bei Anwendung größerer Mengen und bei Zusatz von ziemlich viel BaO_2. K. Metzger (*Über Zirkon- u. Wolframlegierungen, Dissert., München* [Techn. Hochsch.] **1910**, 36). Ein Gemisch von 1 Mol. $CaWO_4$ mit 2 At. Al brennt ziemlich heftig ab und gibt durch die Schlacke verstreute pommeranzenbraune kleine geschm. Metallstückchen. Befreit man von der Schlacke durch konz. H_2SO_4, so enthält das Prod. 93.36% W, 1.75 Si, 3.68 Al, 2.18 Ca, Summe 100.97. Weiss mit Martin (*a. a. O.*, 314).

Zu S. 709, hinter Darst. (14). — 14a. Durch Entzünden eines Gemenges von WO_3 mit Ca und Al [vgl. Cr (S. 1321)] als Flitter oder Kügelchen, die in der Schlacke verteilt sind. W. Prandtl u. B. Bleyer (*Z. anorg. Chem.* **64**, (1909) 223).

Zu S. 709, Darst. (15). — Man erhitzt eine innige Mischung von scharf getrockneter möglichst fein verteilter Wolframsäure mit recht feinem trocknem Zinkstaub im Überschuß von 30% bis 35% auf starke Rotglut (je höher die Temp., desto feiner körnig ist das Endprodukt). Nach 5 Minuten schon lebhafte Rk. unter Entweichung einer Zinkwolke. Man kühlt unter möglichstem Luftabschluß ab. So erhält man nie ein Metall mit weniger als 99.8% Wolfram. Weiss mit Martin (*a. a. O.*, 308).

Zu S. 709, Ende des ersten Absatzes. — 17. Aus Legierungen von W mit Ag und anderen Metallen, die leichter schmelzbar und duktiler als W sind, und durch Reduktion der Schwermetallwolframate mit H erhalten werden, destilliert das Fremdmetall ab, wenn man sie als Erhitzungswiderstände in der Luftleere verwendet. Siemens & Halske A.-G. (*D. R.-P.* 201283 (1906)).

Zu S. 709 vor Abschnitt E. — *Entkohlung.* Durch Erhitzen in trocknem H auf 1200° bis 1300° ist ein Gehalt an C von 2.5% auf 0.04% zu bringen. A. Lederer (*Engl. P.* 6936 (1909); *El. World* **55**, (1910) 819). Man setzt H_2S zum Wasserstoff. Ver. Glühlampen-

u. Elektriz.-A.-G. (*Österr. P.* 36726; *Elektrotechn. u. Maschinenbau* **27**, (1909) 955). Man verwendet Phospham. Zirkon-Glühlampenwerk Dr. Hollefreund & Co. (*D. R.-P.* 210326 (1906)). Man erhitzt als Widerstand elektrisch in Essigsäuredämpfen. Siemens & Halske A.-G. (*D. R.-P.* 200886 (1907)).

E. Physikalische Eigenschaften. — Zu S. 710, Z. 4 des zweiten Absatzes. — Nach (13[a]) dunkelgraues Pulver. Burger.

Zu S. 710, Z. 5 v. u. im zweiten Absatz. — Verbrennungswärme [des wie unten erhaltenen Metalls] zu WO_3 32108 cal. auf 1 Äq. L. Weiss mit A. Stimmelmayr (*Z. anorg. Chem.* **65**, (1910) 334).

Zu S. 710, Z. 2 v. u. im zweiten Absatz. — Erhitzt man W im elektrischen Lichtbogen und kühlt dann plötzlich ab, so wird es so spröde, daß es beim Mahlen ein äußerst feines Pulver gibt. E. Ruhstrat (*Engl. P.* 23437 (1910); *El. World* **56**, (1910) 1311).

Zu S. 710, Ende des zweiten Absatzes. — Schmilzt man im Vakuumofen in H [Apparatur im Original] W-Pulver mit W-Elektroden unter Zuhilfenahme des magnetischen Gebläses mit etwa 120 Amp. [über Verss. mit N und NH_3 statt H vgl. das Original; s. a. weiter unten], so erhält man schön weißes quecksilberglänzendes Metall. Es enthält 99.93 bzw. 99.85 bzw. 99.75% W, 0.03 bzw. 0.02 bzw. 0.05 Fe. Bruch bei abgetropftem Metall stets fein körnig, bei hängen gebliebenen Tropfen muschlig. Fein körniges Metall hat die Härte 7.5, das mit muschligem Bruch 6.5. Entsprechend der Härte ist auch die Duktilität verschieden. $D.^{20}$ des Metalls mit muschligem Bruch 18.71 und 18.72, des mit körnigem Bruch 18.74 und 18.72. Weiss mit Stimmelmayr (*a. a. O.*, 330, 334). — Man kann [wie, ist nicht angegeben] ein duktiles W erhalten. Es ist stahlfarben, glänzend, zähe und kann zu den feinsten Drähten (viel unter 0.025 mm Durchmesser) ausgezogen werden. Die Zugfestigkeit beträgt bei Draht von 0.125 mm Durchmesser 33100 bis 35300 kg/qcm, bei solchem von 0.03 mm 41700 bis 45000 (bei hart gezogenem Klavierdraht von 0.075 mm im Durchschnitt 36500), nimmt also mit dem Ausziehen zu. Dasselbe gilt von dem spez. Gew. D. vor dem Ziehen 18.81, nach dem Ziehen: bei 3.75 mm 19.30, bei 0.25 mm 19.58 bis 19.64, bei 0.037 mm 19.86 bis 20.19. Die Härte hängt sehr von dem Grade der Bearbeitung und der Verunreinigung ab. C. G. Fink (*Am. Electrochem. Soc.*; *Met. Chem. Engng.* **8**, (1910) 341; *Chem. N.* **104**, (1911) 34).

Zu S. 710, Z. 8 des letzten Absatzes. — Spez. Wärme (Mittel aus 4 Bestt.) 0.0358 cal. Weiss mit Stimmelmayr (*a. a. O.*, 334).

Zu S. 710, Z. 2 v. u. — Erhitzung von W-Pulver im Lichtbogen zwischen Graphitelektroden mit 300 bis 400 Amp. und 65 Volt gibt geschm. Kügelchen von 0.2 bis 0.5 mm Durchmesser, die mit einer geringen Schicht W_2O_5, die sich wohl erst beim Erkalten bildet, überzogen sind und viel C enthalten. Durch bessere Apparatur wurde oxydfreies, doch nicht von C freies Metall erhalten. Auch mit Hilfe des magnetischen Gebläses geschm. W [vgl. oben] war von schwarzbraunen Oxyden durchsetzt und oberflächlich von blauem W_2O_5 bedeckt. In O-freier Atm. wurde geschm. Metall nicht erhalten, in N zwar Metall, aber mit Oxydation. Weiss mit Stimmelmayr (*a. a. O.*, 323). Preßt man das Pulver in Stäbchen und verwendet diese als Anode eines Metall- (z. B. Hg-) Dampflichtbogens, so schm. das W und wird gereinigt. Allgem. Elektriz.-Ges. (*D. R.-P.* 201567 (1907)). Durch Verdampfung von an der Anode befindlichem W durch einen mit geringem Kathodenfall innerhalb einer Leere arbeitenden elektrischen Strom und Kondensierung der Dämpfe gelingt es, zusammenhängende Folien von beliebiger Stärke herzustellen. M. Arndt (*D. R.-P.* 235135 (1909); *C.-B.* **1911** II. 120).

Zu S. 710, Z. 1 v. u. — Lies 2800° statt 8200°. Der wahre F. liegt wahrscheinlich bei 3250° nach der alten Skala, bei 3350° nach der Holborn-Valentinerschen Skala. v. Pirani (*Verh. d. physik. Ges.* **12**, 301; *C.-B.* **1910** I, 2006). [Näheres im Original.] Reines W (99.2%) hat den Schmp. 2575°. O. Ruff mit O. Goecke (*Ber.* **43**, 1564; *C.-B.* **1910** II, 181). Wahre Schmelztemp. wohl etwa 2650° (wenn der Gehalt an C berücksichtigt wird). O. Ruff (*Z. angew. Chem.* **24**, (1911) 2244). 2800° bis 2850° ist festzuhalten. H. v. Wartenberg (*Z. angew. Chem.* **24**, (1911) 2243). Schmp. über 3000°, C. W. Waidner u. G. K. Burgess (*Bull. Bur. Stand.* **2**, (1906) 319); 3080° (± 20°) (bei 8 Proben). Temp.-Koeffiziert zwischen 0° und 2000°: $r = r_0 (1 + 0.0039\ t + 0.0511\ t^2)$. Waidner u. Burgess (*Soc. franç. de Phys.*, 7. Juni **1907**; *L'Electricien* [2] **34**, (1907) 13).

Zu S. 711, hinter Z. 4 v. o., vor Zeile 5. — Reflexionsvermögen für Licht der Wellenlängen 0.4 bis 12.0 μ: W. W. Coblentz (*J. Franklin Inst.* **170**, 169; *C.-B.* **1910** II, 1359). Selektive Strahlung im Infrarot: Nyswander (*Phys. Rev.* **28**, (1909) 438); W. W. Coblentz (*Bull. Bur. Stand.* **6**, (1910) 314). Strahlungs-Konstante $\alpha = 6.6$ [im Mittel aus stark schwankenden Werten]. W. W. Coblentz (*Bull. Bur. Stand.* **5**, (1909) 372). Brechungsindex $n = 2.76$; Absorptionskoeffizient $nk_2 = 2.71$; Reflexionsvermögen $R = 48.6\%$. v. Wartenberg (*Verh. d. physik. Ges.* **12**, 105; *C.-B.* **1910** I, 1098).

Zu S. 711, Z. 7 v. o. — Das Funkenspektrum (an der Luft) hat im gelben und grünen Teile geringe Helligkeit und keine besonders charakteristischen Liniengruppen. Im Blau und in dem kurzwelligen Teil wächst die Helligkeit, der Reichtum an Linien und ihre Charakteristik. Von den hellsten Linien haben die größte Intensität λ = 4294.85 (i = 8), 4302.29 (i = 5), 4660.03 (i = 4), 4680.68 (i = 4), 4844.03 (i = 4), 5224.85 (i = 4). J. M. Eder u. E. Valenta (*Ber. Wien. Akad.* [II^a] **118**, (1909) 1098). Im roten, orangefarbigen und ein Stück im grünen Bezirk wurden folgende Linien gemessen [hier werden nur die mit den Intensitäten 5 und darüber angeführt, zahlreiche andere im Original]: 5492.58, 5503.71, 5514.94, 5632.17, 5648.60, 5660.98, 5674.65, 5688.57, 5735.33, 5805.11, 5864.88, 6292.34. J. M. Eder u. E. Valenta (*Ber. Wien. Akad.* [II^a] **119**, (1910) 606). Über das Spektrum von Lsgg. s. a. Pollack (*Proc. Soy. Soc. Dublin* **1907**, 185). Ultraviolettes Spektrum bei Lohse (*Publik. Astrophys. Observ., Potsdam* Nr. **41**, 161). — Im starken magnetischen Felde werden die Linien unregelmäßig aufgelöst. P. Zeeman (*Arch. néerland.* **13**, (1908) 260). Von der ungeheuer großen Zahl von Triplets erfahren nur wenige durch den Zeeman-Effekt eine normale Trennung. R. Jack (*Ann. Phys.* [4] **28**, 1032; *C.-B.* **1909** I, 1536). Die Dissymmetrien sind klein. J. Stock (*Physikal. Z.* **10**, 694; *C.-B.* **1909** II, 1629).

Zu S. 711, Z. 5 im dritten Absatz. — Ist unmagnetisch (in H im Vakuumofen mit Hilfe des magnetischen Gebläses geschm. [vgl. oben]). Weiss mit Stimmelmayr. Thermomagnetische Eigenschaften: K. Honda (*Ann. Phys.* [4] **32**, (1910) 1027). — Die Thermo-EMK. gegen Cu hat einen Umkehrpunkt bei etwa 40°. Die Kurve steigt von −570 Millivolt bei −200° auf Null bei +40° und sinkt dann auf −710 bei +270°. W. W. Coblentz (*Bull. Bur. Stand.* **6**, (1909) 109). Elektrischer Widerstand des duktilen W [s. S. 1398] bei 25° 6.2 Microhm/ccm für hart gezogenen Draht, 5.0 für angelassenen. Temperaturkoeffizient (0° bis 170°) 0.0051. Fink.

Zu S. 711, Z. 8 des dritten Absatzes. — Ist inaktiv gegenüber verd. Säuren, besonders HCl. Geht in H_3PO_4 und in sauren Natriumphosphat-Lsgg. bei höheren Tempp. und bei 7 bis 100 Milliamp./qcm sechswertig in Lsg. Bei gegebener Stromdichte nimmt mit fallender Temp. die Entw. von O, bzw. die Passivität stetig zu, bis bei 0° nur noch wenig oder kein Metall mehr in Lsg. geht. Steigende Stromdichte wirkt wie sinkende Temp. Das geschm. W (100%ig) scheint leichter als das gesinterte (98 bis 99%ig) im passiven Zustand zu verharren. Oxalsäure und Ammoniumsulfid liefern ähnliche Ergebnisse. An-

haltspunkte für die B. einer schützenden Oxydschicht o. dgl. sind nicht vorhanden. Am einfachsten ist die Annahme, daß es sich hier um ein Phänomen der Rk.-Geschwindigkeit handelt. Le Blanc u. Byers (*Z. physik. Chem.* **69**, (1909) *Arrhenius-Festband*, 19; *C.-B.* **1910** I, 152). — W zeigt in vielen Elektrolyten Ventilwirkung. Die kritischen Spannungen in starken Säuren sind in der Regel höher als bei Al, aber nicht so hoch wie bei Tantal. L. W. Walter (*J. Inst. El. Eng.*; *El. Eng.* [2] **44**, (1909) 373).

F. Chemisches Verhalten. 1. *Verhalten an der Luft, beim Erhitzen, gegen Sauerstoff und gegen Wasserstoff.* — So ergänze auf S. 711 im Abschnitt F, 1.) und füge dann an den entsprechenden Stellen ein. — Duktiles gezogenes W [S. 1398] behält seinen Glanz fast unbeschränkt lange. Fink. Kompaktes verändert sich an der Luft nur wenig, doch verblaßt der lebhafte Glanz nach einiger Zeit etwas. Beim Erhitzen oberflächliche Oxydation mit schönen Anlauffarben. WO_3 entsteht auch nach ein- bis zweistündigem Erhitzen auf Rotglut nicht. Das Metall mit muschligem Bruch ist widerstandsfähiger gegen chemische Einflüsse, besonders Oxydation, als das körnige. Verbrennt beim Erhitzen in O völlig zu Wolframsäure. Weiss mit Stimmelmayr (*a. a. O.*, 339). Das nach (13[a]) erhaltene verbrennt im Tiegel bei 300° bis 400°. Burger.

Zu S. 711, Ende von Abschnitt F., 1. — H wird bis 1500° in sehr geringer Menge gelöst. A. Sieverts u. E. Bergner (*Ber.* **44**, (1911) 2394; *J. Soc. Chem. Ind.* **30**, (1911) 1217).

3. *Stickstoff, Schwefel und ihre Verbindungen.* — So lies im zweiten Absatz auf S. 712. — Auf Z. 3 dieses Abschnitts füge ein. — Reagiert auf N bis 1500° nicht. Sieverts u. Bergner.

Zu S. 712, Z. 5 von Abschnitt 3. — Körper der Pyridin- oder Chinolingruppe werden durch feinstes (unter Umständen schwach oxydiertes) W-Pulver schnell absorbiert, um so mehr, je niedriger die Temp. der Einw. ist. Je nach den Bedingungen der Rk. werden 6% bis 10% Pyridin oder Chinolin gebunden. Die Prodd., die zur Herst. von Glühfäden dienen, können in der Leere ohne Veränderung auf 200° erhitzt werden; bei 300° spaltet sich Pyridin in der Leere oder in H wieder ab. Beim Erhitzen in O erhält man neben WO_3: H_2O, CO_2 und Stickstoffoxyde. Regina-Bogenlampenfabrik (*D. R.-P.* 228286 (1908); *C.-B.* **1910** II, 1728).

Zu S. 712, Ende von Abschnitt 3. — H_2S färbt bei Rotglut dunkler, verändert aber im wesentlichen nicht. Weiss mit Stimmelmayr.

4. *Halogene.* — Zu S. 712, Ende dieses Abschnitts. — Cl gibt bei Rotglut Chlorid und Oxychlorid. Br und J greifen nur oberflächlich an. Weiss mit Stimmelmayr.

6. *Alkalien, Alkalikarbonat und Oxydantia.* — Zu S. 712, Ende des vorletzten Absatzes. — Schm. Oxydantia ($NaNO_3$,$KHSO_4$,Na_2O_2) greifen leicht an. Fink.

7. *Säuren.* — Zu S. 713, Z. 4 v. o. — HNO_3, H_2SO_4, HCl greifen duktiles W sehr langsam an, selbst Chromsäure; fein gezogener Draht zeigte in einem h. Gemisch von CrO_3 und H_2SO_4 nach 16 Stunden eine Gewichtsabnahme von 16,7330 auf 16.7329 g, in 14 Stunden von 1.3638 auf 1.3635 g. Fink. Kompaktes wird von verd. H_2SO_4 nicht angegriffen, von konz. in geringem Maße zu einer bläulichen Fl. gelöst. Weder verd. noch konz. HCl wirken ein. HNO_3 und Königswasser greifen bei längerem Erhitzen unter oberflächlicher Oxydation zu Wolframsäure an; das Oxyd ist durch NH_3 leicht wieder entfernbar. Ein Gemenge von HNO_3 und HFl löst langsam zu WFl_6 oder $WOFl_4$. Weiss mit Stimmelmayr.

Zu S. 713, Ende des ersten Absatzes. — Verhalten gegen Salicylsäure: J. H. Müller (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, 1506; *C.-B.* **1911** II, 1337).

Auf S. 713 lies den dritten Absatz folgendermaßen:

9. *Überführung in den kolloiden Zustand. Peptisation und Pektisation.* — Man behandelt das möglichst fein verteilte W unter mäßiger Erwärmung und gutem Rühren längere Zeit abwechselnd mit verd. Lsgg. von saurem und von alkal. oder neutralem Charakter, wäscht dazwischen vollständig mit W. oder einer andern Imbibitions-Fl. (z. B. A.) aus und fährt so fort, bis man vollständige kolloide Lsgg. erhält. H. Kužel (*D. R.-P.* 197379 (1905); *C.-B.* **1908** I, 1654). [Vgl. S. 1210.] Durch Reduktion von WO_3 mit KCN entsteht ein Oxynitrid enthaltendes Kolloid. H. Kužel (*D. R.-P.* 199962 (1907); *C.-B.* **1908** II, 361).

Kolloides W läßt sich durch verd. anorganische oder organische Basen oder deren Karbonate leicht peptisieren. Versetzt man kolloides in koagulierter pastenartiger Form mit NH_3 oder Methylamin usw., bis sich nach öfterem Umschütteln Basizität gerade durch den Geruch oder Lackmuspapier erkennen läßt, so geht nach kurzer Zeit das gesamte Gel bei Verd. mit ausreichend viel reinem dest. W. in eine Pseudolösung über, die im auffallenden Licht tintenartig undurchsichtig aussieht, in dünner Schicht aber durchsichtig ist und beim Bestrahlen durch eine Sammellinse den Tyndalleffekt zeigt, d. h. polarisiertes Licht reflektiert. Die so gebildeten Sole gehen bei weiterer Einw. des NH_3 abermals schnell in Gele über (Pektisation). Die peptisierten kolloiden Metalle haben in konz. Form ein hohes Bindevermögen für trockene Pulver, z. B. Metallpulver, das sie auch in pektisierter Form behalten (Herst. von Glühfäden). Sie können auch mit kolloidem Blei oder Bleipulver zu plastischen Massen verbunden werden (Herst. von Geschossen von hoher D. und großer Zähigkeit). H. Kužel (*D. R.-P.* 186980 (1906); *C.-B.* **1907** II, 1276).

Auf Z. 1 des vierten Absatzes auf S. 713 lies im Anfange:

10. *Wolframanalysen.* —

Zu S. 713, vor Abschnitt G. — Zus. des nach (13a) erhaltenen W nach Berger:

W	97.74	98.21	97.38	98.78
Ca	0.9	0.74	Spuren	Spuren
Fe		1.03	1.18	

Das Handelsmetall ist zumeist recht rein; in deutschem W. D. 16.70, wurden gef.:

W	99.20	99.29	99.36
Al (+Fe)	0.48	0.46	0.45
C	0.43	0.32	0.50
	100.11	100.07	100.31

Si, Mn. As waren nicht in bestimmbarer Menge vorhanden. L. Weiss mit A. Martin (*Z. anorg. Chem.* **65**, (1910) 284).

G. Atomgewicht und Wertigkeit. — So lies auf S. 713 statt „**G. Atomgewicht**".

Zu S. 713, Z. 2 von Abschnitt G. — Auch für 1912 ist der internationale Wert des At.-Gew. 184.0.

Zu S. 714, vor Abschnitt H. — Temperaturabhängigkeit der Valenz: Biltz (*Nachr. Götting.*, Oktober **1908**: *C.-B.* **1909** I, 487).

H. Verwendung. — Zu S. 714, Ende des ersten Absatzes in diesem Abschnitt. — Geschichtlicher Überblick: Weiss (*Z. anorg. Chem.* **65**, (1910) 279). Veröffentlichungen, die zusammenfassen und auch andere Angaben enthalten: A. Haenig (*Österr. Z. Berg-Hüttenw.* **56**, (1908) 177, 196, 208, 221); H. Leiser (*Chem. Ztg.* **35**, (1911) 665, 685, 702, 714); H. Leiser (*Wolfram, Halle* **1910**); H. Mennicke (*Die Metallurgie des W [usw.], Berlin* **1911**).

Zum letzten Absatz auf S. 714 und zum ersten auf S. 715. — Allgemeines über Legierungen des W mit Literatur-Angaben bei L. Weiss (*Z. anorg. Chem.* **65**, (1910) 280). — W erhöht die Säurebeständigkeit der Cr-Fe-Legierungen, ohne die mechanischen Eigenschaften erheblich zu beeinträchtigen. Ph. Monnartz (*Metall.* **8**, 161, 193; *C.-B.* **1911** I, 1800). — Arbeitet man aluminothermisch, z. B. mit einem Gemenge von WO_3,Fe_2O_3 und Al, so erhält man keine an W reiche Legierung, wohl aber, wenn man indifferente Stoffe (wie CaO)

oder Gemenge solcher oder $CaFl_2$ zufügt. Statt dessen kann man auch von $CaWO_4$ ausgehen. Th. Goldschmidt (*Franz. P.* 427 774 (1911); *Rev. Mét.* **9**, (1912) *Extr.*, 40). Legierung von 91% bis 88.8 Al und 8 bis 10 Co mit 0.8 bis 1.2 Wolfram. W. Borchers u. H. Schirmeister (*D. R.-P.* 242313 (1911); *Z. angew. Chem.* **25**, (1912) 283).

Zum zweiten Absatz auf S. 715. — W ist neben Mo, besser als jedes andere bekannte Metall, außer Ta, zu Leuchtkörpern geeignet. [Näheres im Original.] W. W. Coblentz (*J. Franklin Inst.* **170**, 169; *C.-B.* **1910** II, 1360). Kurzer Überblick über die Entw. der Glühlampe, mit besonderer Berücksichtigung der Wolframlampe: Grau (*Österr. Chem.-Ztg.* [2] **13**, 3; *C.-B.* **1910** I, 1470). W- und andere Lampen: G. S. Merrill (*J. Franklin Inst.* **171**, 391; *C.-B.* **1911** I, 1902). Unterss. an W-Lampen: Berminger u. Schuster (*Mitt. Technol. Gewerbemus.* [2] **19**, 56; *C.-B.* **1909** II, 880). Die Temp. des Wolframfadens beträgt 1875°, des Kohlenfadens 1780°. Die spez. Leistung der Wolframlampe beträgt 0.82 Kerzen/Watt, die der Kohlenlampe 0.29. Fréry u. Chéneveau (*Compt. rend.* **149**, (1909) 777; *C.-B.* **1910** I, 83). — Wolfram-Lampen und -Glühfäden: Kužel (*D. R.-P.* 199 962 (1907); *C.-B.* **1908** II, 361). Wolfram-Lampen-Akt.-Ges. (*D. R.-P.* 200300 (1905); *C.-B.* **1908** II, 361; *D. R.-P.* 206 333 (1906), 209 349 (1908); *C.-B.* **1909** I, 1056, 1622; *D. R.-P.* 219 300 (1909), 219403 (1906), 219 731 (1909); *C.-B.* **1910** I, 974, 975, 1076; *D. R.-P.* 231 492 (1906); *C.-B.* **1911** I, 769). Lux (*D. R.-P.* 200 938 (1905); *C.-B.* **1908** II, 553; *D. R.-P.* 210 325 (1905); *C.-B.* **1909** I, 1787; *D. R.-P.* 212 104 (1906), 212 962 (1905); *C.-B.* **1909** II, 393, 1286; *D. R.-P.* 216 903 (1905); *C.-B.* **1910** I, 215). Siemens u. Halske Akt. Ges. (*D. R.-P.* 200 939 (1907), 201 283 (1906), 201 461 (1907), 201 462 (1907), 204 616 (1907); *C.-B.* **1908** II, 554, 919, 998, 1904; *D. R.-P.* 206 142 (1908); *C.-B.* **1909** I, 1056; *D. R.-P.* 211 804 (1907), 215 827 (1906); *C.-B.* **1909** II, 393, 1711; *D. R.-P.* 233 885 (1907); *C.-B.* **1911** I, 1469). Goossens Pope & Co. (*D. R.-P.* 207 163 (1907); *C.-B.* **1909** I, 1057); Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft (*D. R.-P.* 207 395 (1907); *C.-B.* **1909** I, 1229). Regina-Bogenlampenfabrik (*D. R.-P.* 228 286 (1908); *C.-B.* **1910** II, 1728). Kitsée (*D. R.-P.* 236 710 (1910); *C.-B.* **1911** II, 320). Elektrische Glühlampenfabrik „Watt" Scharf, Löti u. Latzko (*D. R.-P.* 229 364 (1909); *C.-B.* **1911** I, 181). — Verwendung der Wolframsäureglycerinester als Bindemittel für die Pasten aus fein verteilten Metallen zur Herstellung von Fäden für elektrische Glühlampen. W. Majert (*D. R.-P.* 223 102 (1908); *C.-B.* **1910** II, 350). Mit Hilfe von NH_3 gelingt es, W in eine plastische spritzbare M. umzuwandeln. J. Schilling (*D. R.-P.* 236553 (1910); *C.-B.* **1911** II, 320). Anwendung von W, das mit NH_3, NH_3-Lsg. oder $(NH_4)_2S$ in plastische oder Brei-Form übergeführt ist, zum Kitten von Metallfadenlampen-Fäden. J. Schilling (*D. R.-P.* 235 618 (1910); *C.-B.* **1911** II, 173). Verbinden von Glühfäden aus W mit Stromzuleitungsdrähten oder Haltern aus Metallen. Allgem. Elektriz.-Ges. (*D. R.-P.* 228 287 (1908); *C.-B.* **1910** II, 1640). — WO_2 und WO_3 sind in Bogenlichtelektroden von stärkerer Lichtwirkung als Magnetit. B. Monasch (*Illum. Eng.*, April **1910**; *El. World* **55**, (1910) 1219). Bogenlichtelektrode mit Leuchtzusätzen von Molybdaten und Wolframaten. Gebrüder Siemens & Co. (*D. R.-P.* 216 800 (1908); *C.-B.* **1910** I, 214).

Zum dritten Absatz auf S. 715. — Hinter *Compt. rend.* **127**, 106; ist einzufügen: **140**, (1905) 935). — Als Anode in einer Hg-Lampe. C. Limb (*Acad. sci.* 30. Jan. **1911**; *L'Ind. él.* **20**, (1911) 120). — Elektrischer Wolframwiderstandsofen. F. Fischer u. E. Tiede (*Ber.* **44**, 1717; *C.-B.* **1911** II, 413). Zur Herst. von Geschossen. [S. unter F.,9.) (S. 1401).] — WO_3 als O-Überträger bei der Elementaranalyse im beiderseits offenen Rohr wird der ganzen Länge nach reduziert und läßt unzers. Substanz in das $CaCl_2$-Rohr destillieren. A. Kurtenacker (*Z. anal. Chem.* **50**, 548; *C.-B.* **1911** II, 719). — Lötmittel für W und W-Legierungen aus einem leicht schmelzenden Wolframat. Siemens u. Halske A.-G. (*D. R.-P.* 238 811 (1910); *C.-B.* **1911** II, 1188). — Anwendung von Natriumparawolframat bei der Best. von CO_2 in Karbonaten und N_2O_5 in Nitraten durch den Gew.-Verlust. F. A. Gooch u. S. B. Kuzirian (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **31**, 497; *Z. anorg. Chem.* **71**, 323; *C.-B.* **1911** II, 723). — Photographische Eigenschaften der W-Verbb.: Nievenglowski (*Jahrb. Phot.* **1895**, 24; *J. B.* **1895**, 286). — $BaWO_4$ als Anstrichfarbe. Sacc (*Les Mondes* **19**, (1844) 230). — WS_2 als Lötmittel zur Herst. fester und gut stromleitender Verbb. zwischen Metallfäden von Glühlampen und den Stromzuführungsdrähten, indem die Verb. durch hohe Erhitzung, z. B. durch den elektrischen Funken, in reines Metall zerlegt wird. C. H. Weber (*D. R.-P.* 231 330 (1910); *C.-B.* **1911** I, 697).

J. Analytisches. I. *Als Reagens.* — Zum letzten Absatz auf S. 715. — Mit Phenolen und Alkaloiden gibt $K_2WO_2Fl_4$ Färbungen, von denen die tief blaue mit α-Naphtol sehr empfindlich ist. Setzt man es fest zu der Lsg. einer kleinen Menge der folgenden Verbb. in 8 bis 10 Tropfen konz. H_2SO_4 (auf glasiertem Porzellan), so wird Codein hellbraun, beim Stehen eine Spur purpurfarben: Morphin graubraun, später

purpurfarben, durch W. gefällt; β-Naphtol braun, später dunkelblau; Pyrogallol tiefrot bis braun bis schmutzigblau; Salicylsäure rötlichgelb; Cinchonidin beim Stehen schwach purpurfarben; Apomorphin purpurfarben bis braun bis grün und blau; Narceïn schmutzig dunkelgrün; Berberin dunkelbraun bis grün; Narcotin hellbraun bis grün. Strychnin, Chinidin und Atropin werden nicht gefärbt. Roy D. Hall u. E. F. Smith (*Proc. Am. Phil. Soc.* **44**, (1905) 196). — 3%ige Phosphorwolframsäure ruft in alkoh. Lucifescein-Lsg. schwache Opaleszenz hervor. F. A. Mc Dermott (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, 410; *C.-B.* **1911** I, 1143). — Silicowolframsäure zur Best. der Chinaalkaloide: M. Javillier u. B. Grérithault (*Bull. sci. pharmacol.* **18**, 93; *C.-B.* **1911** I, 1065).

II. *Nachweis.* — Zum ersten Absatz auf S. 716. — Dioxymaleïnsäure gibt mit WO_3 eine braune, schnell blau werdende Färbung. H. J. Horstman Fenton (*Proc. Chem. Soc.* **24**, 133; *J. Chem. Soc.* **93**, 1064; *C.-B.* **1908** II, 497). — Nachweis kleiner Mengen WO_3 in Molybdänsäure. L. Wöhler u. W. Engels (*Kolloidchem. Beihefte* **1**, 454; *C.-B.* **1910** II, 1195).

III. *Gewichtsanalytische Bestimmung.* — Zum zweiten Absatz auf S. 716. — Die völlige Fällung von Wolframsäure nach dem Benzidin-Verfahren kann durch Ggw. von Cr-Verbb. verhindert werden. G. v. Knorre (*Chem. Ztg.* **34**, (1910) 406). — Best. durch Anwendung des Cl-SCl_2-Gemisches. Bourion (*Compt. rend.* **146**, 1102; *C.-B.* **1908** II, 201). — In Borwolframaten. Copaux u. Boitaux (*Bull. soc. chim.* [4] **5**, 217; *C.-B.* **1909** I, 1351). — Im käuflichen Natriumwolframat. Tschilikin (*Ber.* **42**, 1302; *C.-B.* **1909** I, 1607).

IV. *Maßanalytische Bestimmung.* — Zum dritten Absatz auf S. 716. — E. Knecht u. E. Hibbert (*Analyst* **36**, 96; *C.-B.* **1911** I, 1323). — B. Melivani (*Bull. soc. chim. Belg.* **25**, 41; *Bull. soc. chim.* [4] **9**, 122; *C.-B.* **1911** I, 757).

V. *Trennung.* — Zum vierten Absatz auf S. 716. — Qualitative und quantitative Trennung des W im Gange der Analyse der Metallbasen. Pozzi-Escot (*Bull. soc. chim. Belg.* **22**, 327; *C.-B.* **1908** II, 1125).

Von Chrom. — Von Knorre (*Z. anal. Chem.* **47**, 337; *St. u. Eisen* **28**, 984; *C.-B.* **1908** II, 829).

Von Silicium. — Defacqz (*Compt. rend.* **146**, 1319; *Bull. soc. chim.* [4] **3**, 892; *C.-B.* **1908** II, 445, 1380). — Nicolardot (*Compt. rend.* **147**, 795; *C.-B.* **1908** II, 2037). — F. Bourion (*Ann. Chim. Phys.* [8] **20**, 547; **21**, 49; *C.-B.* **1910** II, 1360).

VI. *Bestimmung des Wolframs in wolframhaltigen Legierungen und Erzen.* — Zum letzten Absatz auf S. 717 und zum ersten auf S. 718. — Svensson (*St. u. Eisen* **28**, 853; *C.-B.* **1908** II, 727). — Hinrichsen u. Wolter (*Z. anorg. Chem.* **59**, 183; *C.-B.* **1908** II, 728). — Von Knorre (*Z. anal. Chem.* **47**, 337; *St. u. Eisen* **28**, 984; *C.-B.* **1908** II, 829). — Lehalleur (*Monit. scient.* [4] **23** I, 263; *C.-B.* **1909** I, 1505). — Zinberg (*St. u. Eisen* **28**, (1908) 1819; *C.-B.* **1909** I, 318). — Bartonec (*Österr. Chem. Ztg.* [2] **12**, 114; *C.-B.* **1909** I, 2017). — Hinrichsen u. Dieckmann (*St. u. Eisen* **29**, 1276; *Mitt. Materialpr.-Amt* **28**, 229; *C.-B.* **1909** II, 2039; **1910** II, 596). — Wolter (*Chem. Ztg.* **34**, 2; *C.-B.* **1910** I, 1056). — Bewertung von Wolframerzen. A. Rzehulka (*Z. angew. Chem.* **24**, 444; *C.-B.* **1911** I, 1881). — Wolframit. L. Weiss mit A. Martin (*Z. anorg. Chem.* **65**, (1910) 286. — Konzentrate. H. W. Hutchin (*Analyst* **36**, 398; *C.-B.* **1911** II, 989).

VII. *Verschiedenes.* — Zum zweiten Absatz auf S. 718. — Best. des S im Wolfram. Trautmann (*Z. anal. Chem.* **49**, 360; *C.-B.* **1910** I, 1989). — Best. des C im Wolfram. M. Dennstedt u. Th. Klünder (*Chem. Ztg.* **34**, 485; *C.-B.* **1910** II, 41). — Allgemeines über die Analyse des Wolframs. Weiss mit Martin.

Wolfram und Sauerstoff.

A. Niedere Wolframoxyde. — Zu S. 719, Z. 3 v. o. — Bei den Tempp. des Lichtbogens scheinen die niederen Oxyde des W beständiger zu sein als Wolframtrioxyd. L. Weiss mit A. Stimmelmayr (*Z. anorg. Chem.* **65**, (1910) 327). [S. a. bei Wolframsäure und den Wolframaten.]

B. WO_2. Wolframdioxyd. — Zum zweiten Absatz auf S. 719, Darst. (2). — Durch Reduktion von WO_3 mit C nicht einheitlich. Man verwendet fl. organische Substanzen, besonders aliphatische OH-Verbb., und nimmt am besten 1 bis 2 T. Glycerin oder Äthylenglycol auf ungefähr 10 T. WO_3. Möglichst innige Mischung wird dadurch erzielt, daß man dem Glycerin u. dgl. W. oder eine ähnliche lösende Fl. zusetzt. Man trocknet bei mäßiger Wärme und erhitzt dann in einem feuerfesten, völlig luftdicht abschließbaren Gefäß längere Zeit auf helle Rotglut. Die Substanzen müssen völlig alkalifrei sein. Westinghouse Metal Filament Lamp Co. Ltd. (*D. R.-P.* 199107 (1906); *C.-B.* **1908** II, 118).

C. Zwischen WO_2 und WO_3 liegende Oxyde. — Zu S. 721, Ende des ersten Absatzes. — Durch blaues Oxyd (W_2O_5) wird Ameisensäure oberhalb 170° katalytisch in CO und H_2O gespalten. P. Sabatier u. A. Mailhe (*Compt. rend.* **152**, 1212; *C.-B.* **1911** II, 16).

D. WO_3. Wolframtrioxyd. a) *Wasserfrei.* β) *Darstellung.* — Zu S. 722, Z. 1 im dritten Absatz. — Zur Darst. aus Wolframmineralien vgl. S. 1395.

γ) *Physikalische Eigenschaften.* — Zum letzten Absatz auf S. 722 und zum ersten auf S. 723. — Tribolumineszenz: Karl (*Compt. rend.* **146**, 1104; *C.-B.* **1908** II, 217). — Elektromotorische Kräfte der Thermoströme in gepulverter Wolframsäure: Ilieff (*J. russ. phys. Ges.* **40**, 220; *C.-B.* **1908** II, 1407).

δ) *Chemisches Verhalten.* 1. *Am Licht und beim Erhitzen.* — Zu S. 723, Ende von Abschnitt δ, 1.). — Beständig bei mäßiger Rotglut, merklich flüchtig bei Hellrotglut; 500 mg WO_3 verlieren 3 mg in 5 Min. vor dem Wasserstrahlgebläse. H. Copaux (*Bull. soc. franç. minér.* **29**, (1906) 83).

2. *Verhalten gegen Reduktionsmittel.* — Zu S. 723, Ende des vorletzten Absatzes. — Vgl. a. bei b, α^6) [S. 1405], c, α^4) [S. 734] und c, α^5) [S. 1408].

4. *Gegen Halogene und deren Verbindungen.* — Zu S. 724, Z. 1 des zweiten Absatzes. — HFl greift kaum an. W. K. van Haagen u. E. F. Smith (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, 1504; *C.-B.* **1911** II, 1306). Abrauchen mit HFl und HCl verflüchtigt nicht. A. Pinagel (*Beiträge z. Kenntnis der Wolframate u. Silicowolframate, Dissert., Bern* **1904**, 52).

Zu S. 724, hinter Z. 2 des zweiten Absatzes. — Eine Lsg. von Cl in CCl_4 bildet bei 240° $WOCl_4$, bei 280° WCl_6. Ist Cl nicht zugegen, so findet bei 240° keine Rk. statt, bei 280° wird gleichfalls WCl_6 gebildet. A. Michael u. A. Murphy (*Am. Chem. J.* **44**, 365; *C.-B.* **1910** II, 1865). — Im HCl-Strom über 500° flüchtig. Copaux. — Cl, das Dämpfe von SCl_2 mit sich führt, wandelt bei allmählichem Erhitzen von 150° auf 280° (bei 0.5 g WO_3 in 1½ Stunden) völlig in $WOCl_4$ und WO_2Cl_2 um. F. Bourion (*Ann. Chim. Phys.* [8] **21**, (1910) 88). S_2Cl_2 bildet beim Überleiten in der Hitze flüchtiges Wolframoxychlorid. Roy D. Hall (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 1244). S_2Cl_2 allein oder im Gemenge mit trocknem HCl führt bei 230° bis 250° in $WOCl_4$ und WO_2Cl_2, nicht in WCl_6 über. F. Bourion (*a. a. O.*, 58). — $SOCl_2$ greift schon bei 150° an. Durch Erhöhung der Temp. wird die Rk. beschleunigt. Es bilden sich $WOCl_4$ (bei niedrigeren Tempp. vorwiegend) und WO_2Cl_2 (bei höheren Tempp. vorherrschend). WCl_6 entsteht bei überschüssigem $SOCl_2$ nicht. G. Darzens u. F. Bourion (*Compt. rend.* **153**, (1911) 271).

Zu S. 724, Z. 13 des zweiten Absatzes. — CCl_4-Dämpfe bilden bei 560° Oxychlorid. Camboulives (*Compt. rend.* **150**, 175; *C.-B.* **1910** I, 989).

b) *Wasserhaltig.* α) *Gewöhnliche Wolframtrioxydhydrate.* — Gleich hier hinter füge auf S. 725 ein:

α^0) *Mit nicht angegebenem Wassergehalt.* — Man trägt h. nicht zu konz. Lsg. von $Na_2WO_4,2H_2O$ (käufliches Salz fünf- bis sechsmal umkrist.) in einen großen Überschuß von h. HCl ein, der etwas HNO_3 zugesetzt ist, erhält noch einige Zeit (unter Einblasen von Wasserdampf zur Verhütung des Stoßens) im Kochen und wäscht durch Dekantieren mit W., wobei man zu Schluß das Absetzen durch Einleiten eines elektrischen Stromes von 300 Amp./qm Anodendichte [Prinzip von W. Spring (*Chem. Ztg.* **22**, (1898) 485)] begünstigt. J. Eltzbacher (*Beiträge z. Elektrochem. der Wolframate, Dissert., Berlin* **1899**, 10). Man führt [um von Mo zu befreien] $Na_2WO_4,2H_2O$ (puriss. des Handels) durch HCl in das Parasalz über, läßt siebenmal kristallisieren (wobei eine braune blumenkohlartige M. in der Mutterlauge bleibt), stellt unter Verwendung einer Schüttelmaschine eine k. gesättigte Lsg. her, krist. fraktioniert (wobei 4.5 g Rückstand bei 5.7 kg Ausgangsmaterial bleiben), löst die vier gleichartigen Anschüsse von $5Na_2O,12WO_3,28H_2O$ (2.1 kg) zusammen in mäßig w. W., setzt mit $BaCl_2$ (1.2 kg) um, wäscht mit W. (130 l), bis kein Na mehr nachzuweisen ist und sich das Baryumwolframat nicht mehr absetzt, salzt es durch $(NH_4)NO_3$ aus, zers. in kleinen Anteilen durch Königswasser unter Einleiten von Wasserdampf (um Stoßen zu vermeiden) und wäscht das orangegelbe Prod. mit sd. W. (100 l) frei von Ba und Na (wobei zu Schluß, wenn das Hydrat kolloid zu werden beginnt, HCl zugesetzt wird). Die so gereinigte Wolframsäure enthält noch unzers. Ba-Salz und Spuren von Mo, Fe, Mn und Kieselsäure. A. Pinagel (*Beiträge z. Kenntnis der Wolframate u. Silicowolframate, Dissert., Bern* **1904**, 10).

[Verhalten gegen Reduktionsmittel s. S. 723]. Elektrolysiert man die Lsg., die durch Kochen von frisch gefällter in W. suspendierter Wolframsäure mit $K_2C_2O_4$-Lsg. erhalten ist, mit Diaphragma, so bildet sich, während die Kathoden-Fl. farblos bleibt, auf der Kathode ein dunkelblauer samtartiger dünner Überzug. Zur quantitativen Unters. genügende Mengen konnten nicht erhalten werden. Eine Lsg. von Wolframsäure in Oxalsäure gibt den Nd. nicht. Der Nd. liefert beim Glühen an der Luft WO_3. Er ist unl. in Säuren, spurenweise l. in Alkalihydroxyden. Eltzbacher (*Dissert.*, 38). — Frisch gefällte Wolframsäure ist ll. in H_2O_2. [Näheres bei Perwolframsäure, S. 1409]. Getrocknete ist nur teilweise l., geglühte nicht. B. Kellner (*Unterss. über Perwolframate, Dissert., Berlin* **1909**). — Käufliche Wolframsäure enthält 1.35% SiO_2, 0.13 MoO_3, Spuren von V, Fe, Mn und Na. Die Verunreinigungen lassen sich selbst durch Umkristallisieren aus NH_3 nicht entfernen. A. Pinagel (*Dissert.*, 8).

γ) *Metawolframsäure.* $H_2W_4O_{13},xH_2O$. — So lies auf S. 727 im zweiten Absatz und füge dann an:

γ^1) *Allgemein gültige Angaben.* — Scheibler gibt $x = 8$ Mol., Soboleff $x = 9$ an. A. Rosenheim u. F. Kohn (*Z. anorg. Chem.* **69**, (1911) 247; *C.-B.* **1911** I, 868) haben wiederholt neben $x = 8$ auch $x = 6$ [s. unten] gef. Copaux (*Ann. Chim. Phys.* [8] **17**, 217; *C.-B.* **1909** II, 338) gibt die Formel $3H_2O,24WO_3.6H_2O,48H_2O$. [S. dagegen unten.] — [Nun folgen die Angaben bis zum Ende des ersten Absatzes auf S. 729]. — Reine Metawolframsäure ist unl. in Ae. Es bilden sich beim Ansäuern der Salz-Lsgg. und Ausäthern drei ölige Schichten, die z. T. Metawolframsäure mit Ae. enthalten. [Analysen im Original.] Metawolframsäure verhält sich in W. nach der Gefrierpunktserniedrigung als normaler Elektrolyt und reagiert als zweibasische Säure; in abs. alkoh. Lsg. zeigt sie die Eigenschaften kolloider Stoffe, ruft keine Siedepunktserhöhung hervor und bildet bei Umsetzung des Ag-Salzes mit Äthylbromid und Benzylbromid anscheinend Alkoholsole. Metawolframsäureester sind nicht darstellbar. Rosenheim u. Kohn. — [Nun folgt der zweite und dritte Absatz auf S. 729]. — Die Formel $H_2W_4O_{13}$ muß sicher verdoppelt werden, weil Salze wie $Na_2O,8WO_3,12H_2O$ und $3(NH_4)_2O,16WO_3,17H_2O$ existieren. G. Wyrouboff (*Bull. soc. franç. minér.* **15**, (1892) 78). Die Auffassung der Metawolframsäure als $3H_2O,H_{12}W_{24}O_{78}$ von Copaux läßt sich nicht bestätigen. Sie ist eine Aquoverb.; das komplexe Anion enthält wahrscheinlich

3 Mol. Konstitutions-W., sodaß zu formulieren ist: $H_2[WO\begin{matrix}(WO_4)_3\\(H_2O)_3\end{matrix}]$, aq (vgl. a. Friedheim (*Dissert., Freiburg* **1881**)). Rosenheim u. Kohn. [Hierzu auch das Übrige von S. 727 bis S. 729.]

γ^2) *Besondere Angaben über die Hydrate.* — [Vgl. a. S. 727 u. 728.] — 1. $H_2W_4O_{13}$, $6H_2O$. — Bleibt beim Erhitzen bis 50° unzers. Verliert bei 50° 2.9 Mol. H_2O, bei 70° 3.5, bei 100° 4.6, bei 150° 5.2. Rosenheim u. Kohn (*a. a. O.*, 255).

		Rosenheim u. Kohn		
WO_3	88.05	88.47	88.60	88.19
H_2O	11.95	11.53	11.40	11.81
$4WO_3,7H_2O$	100.00	100.00	100.00	100.00

2. $H_2W_4O_{13},8H_2O$. — Dargestellt nach Soboleff [S. 727 unter (2)]. — Bleibt beim Erhitzen bis 50° unzers. Verliert bei 50° 4.8 Mol. H_2O, bei 70° 5.2, bei 100° 6.0, bei 150° 7.0. Rosenheim u. Kohn (*a. a. O.*, 253 u. 255).

		Rosenheim u. Kohn		
WO_3	85.13	85.11	84.96	85.23
H_2O	14.87	14.93	15.06	15.14
$4WO_3,9H_2O$	100.00	100.04	100.02	100.37

3. $H_2W_4O_{13},9H_2O$. — [S. S. 727 und 728.]

4. $3H_2O,24WO_3.6H_2O,48H_2O$. — Durch Zers. des Bleimetawolframats mit H_2S. — Hexagonal. a : c = 1 : 2.552. Rhomboeder mit Basis; (0001) : (01$\bar{1}$2) = *55°50′; (01$\bar{1}$2) : (1$\bar{1}$02) = 91°45′. Optisch einachsig negativ. Isomorph mit $2(SiO_2,2H_2O),24WO_3.4H_2O,48H_2O$. — Gef. 15.49 (15.52) % H_2O (ber. 15.56). Copaux.

ε) *Kolloide Wolframsäure.* — Zu S. 730, Ende von Darst. (1) im zweiten Absatz. — Bei Zusatz eines Überschusses von HCl zu einer Lsg. von Natriumwolframat erhält man einen weißen gallertartigen Nd. von Wolframsäuregel, das sich um so langsamer bildet und um so voluminöser ist, je mehr verd. Lsgg. angewendet werden. Beim Dekantieren mit W. setzt sich der Nd. zunächst ab und verteilt sich dann (bei mehr W.) immer mehr unter B. eines gelben trüben Sols, welches das Kolloid nur sehr langsam in dichten Blättchen von seidenartigem Glanz absetzt. A. Lottermoser (*Van Bemmelen-Festschrift*, 152; *C.-B.* **1911** I, 1111). Aus Natriumwolframat-Lsgg. wird durch HCl lichtempfindliche kolloide Wolframsäure erhalten. Sie geht mit der Zeit nach dem Gesetz der Rkk. erster Ordnung in eine nicht empfindliche Modifikation über, die durch Erwärmen in die lichtempfindliche zurückverwandelt werden kann. Beide Modifikationen absorbieren im ultravioletten Teil des Spektrums; bei der lichtempfindlichen ist der absorbierte Teil länger. Die lichtempfindliche Modifikation wird am Lichte bei Ggw. von etwas überschüssiger HCl und einiger organischen Verbb. zu blauen niederen Oxyden reduziert. A. Wassiljewa (*Chem. Ztg.* **36**, (1912) 199).

Zu S. 730, Ende des zweiten Absatzes. — 3. Man löst $WOCl_4$ in wasserfreiem Ae. (5 g in 25 ccm), fügt das gleiche Vol. abs. A. hinzu, gießt durch ein trocknes Filter und verd. auf 100 oder 250 ccm mit abs. A. Bei hinreichender Verd. erhält man beim Zufügen von W. Lsgg., die das typische Verhalten von Hydrosolen der Wolframsäure zeigen. Ist die alkoh. Lsg. nicht genügend verd., so entsteht auch bei tropfenweisem Zusatz von W. (bzw. umgekehrt) ein flockiger bläulichweißer Nd. von Wolframtrioxydhydrat, der beim Auswaschen mit W. durch das Filter geht und dabei ebenfalls eine typische kolloide Lsg. gibt. Der „semikolloide" Charakter der Graham'schen Wolframsäure ist wahrscheinlich durch einen relativ hohen Gehalt an stabilisierenden Ionen bedingt. A. Müller (*Van Bemmelen-Festschrift*. 416; *Z. Chem. Ind. Koll.* **8**, 93; *C.-B.* **1911** I, 1043). — 4. Wolframsäure gibt mit Gelatine erst bei Ggw. von etwas NH_4Cl eine Ausflockung, die sich in einem NH_4Cl-Überschuß wieder löst. [S. a. bei kolloider Molybdän-

säure]. L. Wöhler u. W. Engels (*Kolloidchem. Beih.* **1**, 454; *C.-B.* **1910** II, 1195).

Zu S. 730, Z. 3 v. u. — Löslichkeit mehr als 60%. Duclaux (*Compt. rend.* **148**, 295; *C.-B.* **1909** I, 1302). Bei der verd. kolloiden wss. Lsg. ist die Viskosität gewöhnlich eine lineare Funktion der Konz. C. E. Fawsitt (*Proc. Chem. Soc.* **24**, 121; *J. Chem. Soc.* **93**, 1004; *C.-B.* **1908** II, 400). Osmotische Beobachtung: Biltz u. Vegesack (*Wallach-Festschrift*, 152; *C.-B.* **1909** II, 1518).

c) *Verbindungen. Allgemeines.* — So lies auf S. 730, Z. 2 v. u.

α) *Verbindungen mit Basen. Wolframate.* α[1]) *Allgemeines.* — Zu S. 731, Ende des zweiten Absatzes. — Nach den Leitfähigkeiten der Na-Salze erscheint die Wolframsäure im Metasalz einbasisch, im Parasalz dreibasisch, im normalen Salz fünfbasisch. Nach den Überführungszahlen tritt bei den Meta- und Parasalzen vermutlich eine andere Spaltung wie in Na_2 und W_4O_{13} bzw. Na_{10} und $W_{12}O_{41}$ ein. Eltzbacher (*Dissert.*, 50, 48).

α[2]) *Metawolframate.* — Zu S. 731, Z. 16 v. u. — Die charakteristische außerordentliche Löslichkeit zeigen die Metawolframate aller Metalle, deren At.-Gew. nicht höher als das des Cd (112) ist, gleichgültig, welches Hydrat vorliegt. L. bei niedriger Temp. in $^1/_{10}$ bis $^3/_{10}$ T. W.; die Löslichkeit wächst für viele so stark mit der Temp., daß man bei 30° bis 35° nur noch gummiartige unkristallisierbare Massen enthält. Steigt das At.-Gew. des Metalls über das des Cd, so nimmt die Löslichkeit der Metawolframate schnell ab; die des Ba-Salzes ist sechzigmal kleiner als die des Cd-Salzes, noch geringer beim Rb-Salz, fast Null bei den Salzen des Ag, und Pb, Null bei denen des Hg und Thalliums. G. Wyrouboff (*Bull. soc. franç. minér.* **15**, (1892) 65).

Zu S. 731, Z. 9 v. u. — Man darf die Lsg. nicht eher filtrieren, als bis sie zur Kristallisation konzentriert und abgekühlt ist, denn die Metawolframate lösen ein wenig $BaSO_4$, das beim Eindunsten sich abscheidet, in der dichten Fl. suspendiert bleibt und die Kristalle trübe macht. Die Filtration der sirupösen Fl. dauert sehr lange. Wyrouboff.

Zu S. 731, Z. 7 v. u. — Die wl. Salze des Rb und des Ba werden durch Abkühlen ihrer Lsgg. erhalten. Die Lsgg. aller andern Metawolframate werden erst auf dem Wasserbade konzentriert, dann über H_2SO_4 bei möglichst niedriger Temp. verdunstet. Wyrouboff (*a. a. O.*, 67).

Zu S. 731, Z. 5 v. u. — Die Kristallformen sind sehr verschieden; die Salze der Metalle (wie Sr und Ba, Ni und Co), deren sonstige Salze isomorph sind, weisen große Verschiedenheiten in der Form und im Hydratwasser auf. Wyrouboff (*a. a. O.*, 64).

Zu S. 732, Ende des ersten Absatzes. — Die Blaufärbung wird durch $KMnO_4$ und durch $K_2S_2O_8$ sofort vernichtet. Der sie hervorrufende Stoff ließ sich nicht isolieren. Auch bei der Elektrolyse der Lsg. von $Na_2O,4WO_3,10H_2O$ mit Diaphragma [vgl. a. unter α[3]) und α[5])] wird die Fl. blau; bei längerem Stromdurchgange braun. Festes Suboxyd wurde nicht abgeschieden. An der Anode veränderte sich der Elektrolyt nicht. Ohne Diaphragma ist die Reduktion schwächer; quantitative Änderung des Elektrolyten läßt sich trotz der Violettblaufärbung nicht nachweisen. Eltzbacher (*Dissert.*, 36, 28). — Die Metawolframate besitzen folgende allgemeine Eigenschaften der komplexen Wolframate: 1. Sie leiten sich von einer l. in konz. Lsg. freilich sehr unbeständigen, aber immerhin kristallisierbaren Säure ab. 2. Sie sind im allgemeinen selbst ll., geben sehr schwere gesättigte Lsgg. und bilden oft prächtige Kristalle. 3. Wird ihre konz. Lsg. mit überschüssiger H_2SO_4 und Ae. behandelt, so nimmt letzterer die freie Säure als dicke ölige Fl. auf, die sich von der übrigen Fl. trennt. 4. Sie fixieren leicht Nitrate zu eigenartigen Verbb., wie $(NH_4)NO_3,(NH_4)_2O,4WO_3,2H_2O$. 5. Sie fällen die Alkaloide. Copaux (*Compt. rend.* **148**, 633; *C.-B.* **1909** I, 1311).

Konstitution der Metawolframate. — Mit der Formel $M_2[WO(WO_4)_3(H_2O)_3]$, aq. stimmt der Verlauf der Entwässerung von $BaO.4WO_3,9.5H_2O$ nicht überein, bestätigt vielmehr die

Formel $6(BaO,4WO_3,0.5H_2O)$, die sich aus der allgemeinen Formel für die Metawolframate $3H_2O,6MO_2,24WO_3,aq.$ ergibt [vgl. b, δ, 3.) (S. 1406)]. Diese bzw. die Formel der Metawolframsäure als $3H_2O,24WO_3,6H_2O,48H_2O$ wird gestützt durch die Isomorphie von Baryummetawolframat mit $5BaO,24WO_3,B_2O_3,54H_2O$ und von Kaliummetawolframat mit $4K_2O,Si_2O_4,24WO_3,36H_2O$ und $5K_2O,24WO_3,B_2O_3,36H_2O$ bzw. der Metawolframsäure mit $3H_2O,P_2O_5,24WO_3,48H_2O$ und $4H_2O,Si_2O_4,24WO_3,48H_2O$. H. Copaux (*Z. anorg. Chem.* **70**, 297; *C.-B.* **1911** I, 1543). Die Metawolframate haben auf die einfache Formel $R_2W_4O_{13}$ mindestens 1 Mol., sehr wahrscheinlich 3 Mol. H_2O als Konstitutionswasser gebunden (während Copaux $^1/_2$ Mol. ber.); auf die Formel $H_2W_4O_7$ enthalten sie wahrscheinlich einen Minimalgehalt von 3 Mol. Konstitutions-W. Die Formeln, die Copaux auf Grund von Isomorphien der Metawolframate mit andern Heteropolysalzen aufstellt, sind nicht analog, sondern nur in der Schreibweise ähnlich; sie entsprechen den chemisch-physikalischen Messungen und der richtigen Basizität der Heteropolysäuren nicht. Von den zwei von Copaux beschriebenen Reihen von Wolframsäureboraten leitet sich die eine von einer Säure der Zus. $5H_2O,24WO_3,B_2O_3,61H_2O$ ab. Vom Standpunkt der Miolatischen Hypothese gehören diese Verbb. zu den Grenztypen als Derivate eines hypothetischen Komplexes $[BO_6]^{IX}$, und die freie 12-Wolframborsäure müßte neunbasisch sein, mit der Formel $H_9[B(W_2O_7)_6],28H_2O$ (als Analogon des Hydrats der 12-Wolframsäurephosphorsäure $H_7[P(W_2O_7)_6],28H_2O$). Die nach Copaux von einer Säure $6H_2O,28WO_3,B_2O_3,56H_2O$ abgeleitete Reihe wäre für die Miolatische Hypothese von großer Bedeutung, weil sie mehr Wolframsäure enthielte als den Grenztypen zukäme. Höchst wahrscheinlich sind jedoch diese Verbb. ebenfalls 12-Wolframsäureborate, da die Analyse der freien Säure ebensogut auf die Formel $H_9[B(W_2O_7)_6],22H_2O$ stimmt, wonach dieses Hydrat analog dem 22-Hydrat der 12-Wolframsäurekieselsäure, $H_8[Si(W_2O_7)_6],22H_2O$, ist. Die Resultate von Copaux widersprechen also nicht nur nicht der Miolatischen Hypothese, sondern enthalten im Gegenteil neue Beweise für ihren Wert in der Anwendung auf die Heteropolysäuren. A. Rosenheim (*Z. anorg. Chem.* **70**, 418; *C.-B.* **1911** II, 192).

α^3) *Saure Wolframate.* — Zu S. 732, Ende des zweiten Absatzes. — Bei der Elektrolyse mit Diaphragma verhält sich die Lsg. des $5Na_2O,12WO_3,28H_2O$ wie die angesäuerte des Na_2WO_4 [s. unter α^5) (unten)]. Die Blaufärbung an der Kathode verstärkt sich mit der Dauer des Stromdurchganges. An der Anode entsteht Metawolframat. Elektrolyse ohne Diaphragma gibt eine schwache unbeständige Reduktion. Eltzbacher (*Dissert.*, 36, **27**).

α^4) *Normale und saure Wolframate.* — Zu S. 733, Z. 1 des letzten Absatzes. — Die Alkalisalze werden allgemein durch Schmelzen einer W-Verb. mit Alkalikarbonaten erhalten. Einige erfahren beim andauernden Kochen mit W. verschiedene Umwandlungen. Defacqz (*Compt. rend.* **123**, (1896) 306).

Zu S. 734, Z. 25 v. o. — m-Nitrobenzoesäure fällt Ammoniumwolframat-Lsg. nicht. A. C. Neish (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 787). Benzidinchlorhydrat fällt in k. Lsg. Wolframate (z. B. Natriumparawolframat) quantitativ. G. von Knorre (*Ber.* **38**, (1905) 783). α-Naphthylamin fällt, bei einigem Stehen quantitativ. M. Tschilikin (*Ber.* **42**, (1909) 1302). [Formeln der Ndd. mit Benzidin und α-Naphthylamin im Original.] Die inaktiven Alkaliwolframate können das Drehungsvermögen optisch aktiver Stoffe erhöhen. Gernez (*Compt. rend.* **104**, (1887) 783).

α^5) *Normale Wolframate.* — Zu S. 734, Z. 5 bis 7 im letzten Absatz. — In der mit HNO_3, H_2SO_4 oder HCl angesäuerten Lsg. von Na_2WO_4 geht die elektrolytische Reduktion über Blau-, dann Braunfärbung bis zur Abscheidung eines festen Suboxyds; bei Ggw. von H_3PO_4 nur bis zur Blaufärbung. Eltzbacher (*Dissert.*, 38). Elektrolyse ohne Diaphragma gibt nur bei hoher Stromdichte (an der Anode 820, an der Kathode 8200 Amp./qm) Oxydation, die aber analytisch nicht nachzuweisen ist. Eltzbacher (*Dissert.*, 22). Elektrolyse mit Diaphragma erzeugt (aber auch bei achttägiger Dauer nicht quantitativ) Parawolframat an der Anode. Eltzbacher (*Dissert.*, 31). Die Elektrolyse von Na_2WO_4-Lsg., die mit Essigsäure gekocht ist, gibt vorübergehende Blaufärbung an der Kathode. E. F. Smith (*Ber.* **13**, (1880) 753). Die Blaufärbung bleibt bestehen und wird intensiver, wenn man 30%ig. Na_2WO_4-Lsg., die mit dem gleichen Vol. H_3PO_4 versetzt ist, mit

Diaphragma durch 200 Amp./qm elektrolysiert. An der Anode bildet sich Wolframsäure. Bei Ggw. anderer Säuren ist die Färbung unbeständig. So nach Neutralisation mit HNO_3 und Zugabe von 2 ccm Überschuß ($1HNO_3 : 5H_2O$) und bei Ggw. von HCl; die Menge des WO_3 ist größer als bei H_3PO_4. Essigsäure verhält sich ebenso; nur entsteht an der Anode Metawolframat. Dasselbe ist bei Ggw. von Oxalsäure der Fall. Bei Elektrolyse der angesäuerten Lsg. mit Hg-Kathode verschwindet die Blaufärbung nicht, geht aber auch nicht in Braun über. ELTZBACHER (*Dissert.*, 33).

Zu S. 734, Z. 3 v. u. — Cl, das SCl_2-Dampf mit sich führt, vertreibt bei 180° bis 450° W völlig. F. BOURION (*Ann. Chim. Phys.* [8] **21**, (1910) 97).

E. Perwolframsäuren. — Zu S. 735, Ende des fünften Absatzes. — Perwolframat entsteht bei der Elektrolyse von Na_2WO_4-Lsg. auch bei hoher Anodenstromdichte nicht. ELTZBACHER (*Dissert.*, 32).

Zu S. 735, Z. 5 bis 4 v. u. — Potential (1 g-Aeq. (bezogen auf aktiven O) von Natriumperwolframat in 10 l n. H_2SO_4, gemessen gegen die Elektrode $Hg : Hg_2SO_4 : n. H_2SO_4$) nach MAZZUCCHELLI u. BARBERO (*Atti dei Linc.* [5] **15**, (1906) II, 39):

	große Pt-Elektrode	kleine Pt-Elektrode	Au-Elektrode
nach 1 Stunde	−0.891	−0.894	−0.970
„ 4 Stunden	−0.881	−0.886	−0.952
„ 15 Stunden	−0.865	−0.865	−0.947

Komplexbildung mit aktiven organischen Substanzen: A. MAZZUCCHELLI u. MC BORGHIE (*Gazz. chim. ital.* **40**, (1910) II, 241; *C.-B.* **1911** I, 796).

Auf S. 736 ist vor „Wolfram und Stickstoff" einzufügen:

$2WO_3,O,3H_2O$. *Bzw.* $HWO_4 + H_2O$[?]. — Frisch gefällte Wolframsäure löst sich mit orangegelber Farbe in H_2O_2. Die Lsg., die bei Überschuss an H_2O_2 ohne Zers. auf 100° erhitzt werden kann, trocknet im Exsikkator bei gewöhnlicher Temp. zu einer amorphen glasartigen, in W. l. M. ein, die wahrscheinlich H_2O_2 enthält und bei 24° in kleine Teile zerspringt. — Kristallinisch. Zers. sich schon bei 35° bis 40°. L. in W. unter Entw. von O. Die wss. Lsg. zers. sich in der Hitze; ist durch A. und Ae. nicht fällbar; reagiert schwach sauer; oxydiert, entfärbt angesäuerte $KMnO_4$-Lsg. Konz. H_2SO_4 zers. unter Entw. von O, unter 0° gekühlte nicht. B. KELLNER (*Unterss. über Perwolframate, Dissert., Berlin* **1909**, 9).

	Berechnet	KELLNER Gefunden		
WO_3	86.88	86.57	87.1	86.66
O	3.00	2.64		2.73
H_2O	10.12		10.73	

Trocknet man bei anderer Temp. wie 24°, so wird ein anderer Gehalt an O und an H_2O gef. KELLNER.

Wolfram und Stickstoff.

A. Wolframnitride. a) *Allgemeines.* — Zu S. 736, Z. 1 des Abschnitts A, a). — W zers. beim Erhitzen im NH_3-Strom dieses, doch bleibt die B. von Nitrid praktisch ganz aus. HENDERSON u. GALLETLY (*J. Soc. Chem. Ind.* **27**, 397; *C.-B.* **1908** II, 16). — Bildet sich vielleicht im Faden einer elektrischen Glühlampe, der aus einem Gemische von W mit B besteht, in einer frei brennenden Flamme karbonisiert und dann in NH_3-Atm. geglüht wird. R. PÖRSCKE u. A. RAHTJEN (*D. R.-P.* 235216 (1907); *C.-B.* **1911** II, 115).

D. Wolfram, Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. c) *Ammoniumwolframate.* γ) $(NH_4)_2O,4WO_3,xH_2O$. *Ammoniummetawolframat.* — Gleich hier hinter ist auf S. 739 einzufügen:

γ⁰) *Allgemeines.* — Enthält weniger als 3 und mehr als 1 Mol. Konstitutionswasser. K. FRIEDHEIM (*Dissert., Freiburg* **1881**) bei A. ROSENHEIM u. F. KOHN (*Z. anorg. Chem.* **69**, 247; *C.-B.* **1911** I, 868).

γ^3) *Mit 8 Mol.* H_2O. — Zu S. 739, Z. 2 v. u. — COPAUX [vgl. S. 1406] versechsfacht die Formel und schreibt $3H_2O,6(NH_4)_2O,24WO_3,45H_2O$.

Zu S. 740, Z. 3 v. o. — Um bei der Darst. durch Einw. von überschüssigem WO_3.aq. auf w. NH_3 den Einschluß von etwas WO_3 durch die Kristalle zu vermeiden, unterbricht man die Einw. in dem Augenblick, in dem die Fl. noch schwach durch Baryumsalz gefällt wird, also noch etwas Ammoniumparawolframat enthält. G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **15**, (1892) 67).

Zu S. 740, Z. 6 vom zweiten Absatz. — Große quadratische Oktaeder. Tetragonal; $a:c = 1:1.012$; $(111):(1\bar{1}1) = 70°50'$; $(111):(11\bar{1}) = 70°02'$. Optisch positiv, schwach zweiachsig. Isomorph mit $5(NH_4)_2O,24WO_3,B_2O_3,52H_2O$. COPAUX. [Früher schon gemessen von WYROUBOFF (s. S. 740).]

Zu S. 740, Z. 8 vom zweiten Absatz. — Hinter „LOTZ" ist einzufügen „WYROUBOFF".

Zu S. 740, Z. 13 des zweiten Absatzes. — Gibt bei 105° 7 Mol. H_2O ab (gef. 11.03%, ber. 11.20). WYROUBOFF.

Zu S. 741, Ende von Abschnitt γ). — Gef. bei zwei Bestt., die um 0.1% abweichen, 82.71% WO_3 (ber. 82.56). WYROUBOFF.

ε) $2(NH_4)_2O,5WO_3,xH_2O$. — So lies unter ε) auf S. 741 und füge dann an. — Der Gehalt an H_2O hängt von der Kristallisations-Temp. ab. A. PINAGEL (*Beiträge z. Kenntnis der Wolframate u. Silicowolframate*, *Dissert.*, *Bern* **1904**, 23).

ε^1) *Mit 2.5 Mol.* H_2O. — Als erster Anschuß, wenn man $5(NH_4)_2O$, $12WO_3,7H_2O$ in sd. W. löst, bis zur Kristallhaut eindampft und nach Zusatz von geringen Mengen W. in der Kälte kristallisieren läßt. — Gef. 8.02 (7.99) $(NH_4)_2O$, 88.60 (88.58) WO_3 (ber. 7.94, 88.62). PINAGEL (*Dissert.*, 20).

ε^2) *Mit 3 Mol.* H_2O. — 1. Man löst $5(NH_4)_2O,12WO_3,8H_2O$ unter Zusatz von NH_3 in der Siedhitze, dampft auf dem sd. Wasserbad ein und saugt die auskrist. Verb. ab. PINAGEL (*Dissert.*, 23). — 2. Man löst Wolframsäure (aus Baryumparawolframat durch Königswasser erhalten) in NH_3, wobei ein grünlich-gelblicher Rückstand bleibt, und dampft ein. Schlechte Ausbeute. PINAGEL (*Dissert.*, 10).

			nach	PINAGEL (1)		(2)
$2(NH_4)_2O$	110	7.89	7.90	7.75	7.84	7.85
$5WO_3$	1160	88.01	88.22	88.20	88.35	88.48
$3H_2O$	54	4.09				
$2(NH_4)_2O,5WO_3,3H_2O$	1324	99.99				

Die letzte Analyse unter (1) stammt von einer zweiten Probe. PINAGEL.

ε^3) *Mit 4 Mol.* H_2O. — Als erster und zweiter Anschuß aus der Lsg. von $5(NH_4)_2O,12WO_3,8H_2O$ wie bei ε^1). PINAGEL (*Dissert.*, 20).

			PINAGEL		
$(NH_4)_2O$	7.78	7.99	7.88	7.72	7.86
WO_3	86.82	86.66	86.57	86.48	86.56
H_2O	5.40				
$2(NH_4)_2O,5WO_3,4H_2O$	100.00				

ε^4) *Mit 4.5 Mol.* H_2O. — Aus der Lsg. von $3(NH_4)_2O,7WO_3,3.5H_2O$ wie bei ε^1). — Gef. 7.77 (7.84) $(NH_4)_2O$, 86.10 (85.99) WO_3 (ber. 7.73, 86.24). PINAGEL (*Dissert.*, 21).

ε^5) *Mit 5 Mol.* H_2O. — Zum Abschnitt ε) auf S. 741. — Als zweiter und dritter Anschuß aus der Lsg. von $5(NH_4)_2O,12WO_3,8H_2O$ wie bei ε^1). PINAGEL (*Dissert.*, 20).

		Pinagel			
$(NH_4)_2O$	7.68	7.66	7.72	7.76	7.68
WO_3	85.67	85.94	85.91	85.55	85.52
H_2O	6.64				
$2(NH_4)_2O,5WO_3,5H_2O$	99.99				

ζ) $5(NH_4)_2O,12WO_3,xH_2O$ *oder* $3(NH_4)_2O,7WO_3,yH_2O$. *Ammoniumparawolframat.* — So lies auf Z. 1 und 2 im letzten Absatz auf S. 741 und füge dann zu:

ζ⁰) *Allgemeines.* — [Bestimmte Verbb. sind wohl $3(NH_4)_2O,7WO_3,3H_2O$ (Tafeln) und $5(NH_4)_2O,12WO_3,11H_2O$ (Nadeln).] Löst man nach S. 1405 erhaltene Wolframsäure in NH_3, dampft die Lsg. unter Zusatz von NH_3 bis zum Auftreten einer Oberflächen-Kristallisation ein, läßt etwa 12 Stunden stehen, saugt ab und wiederholt das Eindampfen, so erhält man nacheinander folgende vier Anschüsse (zwischen Fließpapier an der Luft getrocknet) $5(NH_4)_2O,12WO_3$ mit 11, 7 und 8 Mol. H_2O; $3(NH_4)_2O,7WO_3,3.5H_2O$. [Analysen im Original.] Die ersten Anschüsse bestanden u. Mk. aus einem Gemenge von Nadeln und Tafeln. Pinagel (*Dissert.*, 13).

ζ³) $5(NH_4)_2O,12WO_3,11H_2O$ *oder* $3(NH_4)_2O,7WO_3,6H_2O$. — Zu S. 742, Ende des vorletzten Absatzes. — Aus der Lsg. von $5(NH_4)_2O,12WO_3,8H_2O$ [s. unter ζ⁰)] als erster Anschuß wie bei ε¹). Pinagel (*Dissert.*, 20).

Zu S. 743, Ende des ersten Absatzes. — L. in H_2O_2 mit gelber Farbe, viel langsamer als Kaliumparawolframat. Die Lsg. trocknet [vgl. c¹) (unten)] zu einer leicht zers. amorphen M. ein. Kellner (*Dissert.*, 26). Einw. von Borsäure: Klein (*Ann. Chim. Phys.* [5] **28**, (1883) 427).

Zu S. 743, Ende. — Gef. 8.02 (7.88)% $(NH_4)_2O$, 85.81 (85.83) WO_3 (ber. 8.01, 85.87). Pinagel.

Zu S. 744, Ende des ersten Absatzes. — Technisches Ammoniumwolframat enthielt 4.85% $(NH_4)_2O$, 62.59 WO_3, 15.34 HNO_3, 11.04 Na_2O, 5.96 H_2O, Summe 99.78. Pinagel (*Dissert.*, 9).

Auf S. 744 ist hinter Abschnitt c,ε) einzufügen:

c²) *Ammoniumperwolframat.* — Aus der Lsg. von Ammoniumparawolframat in H_2O_2 [vgl. oben] läßt sich kein krist. Ammoniumperwolframat isolieren. Die Lsg. eignet sich jedoch sehr gut zur Darstellung anderer Perwolframate durch Umsetzung. Kellner.

Wolfram und Schwefel.

A. Wolframsulfide. b) *Wolframtrisulfide.* α) *Gewöhnliches* WS_3. — Zu S. 746, Ende von Darst. (1) im letzten Absatz. — Die Darst. von Uslar ist unrationell, besser folgende: Man mischt Wolframit mit Kohle und Na_2SO_4 im Verhältnis 1 : 12 : 5 (300 g : 120 g : 700 g), erhitzt im hessischen Tiegel im Windofen so lange auf helle Rotglut, bis die M. dünnflüssig ruhig ist, übergießt die erstarrte zerschlagene noch w. M. mit W., läßt die dunkelbraune nach längerem Kochen abfiltrierte Lsg. einen Tag stehen, fällt h. mit H_2SO_4, wäscht durch Dekantieren und nutscht ab. Kann einigermaßen nur auf Thon und dann mit großer Vorsicht über freier Flamme getrocknet werden. L. Weiss mit A. Martin (*Z. anorg. Chem.* **65**, (1910) 319).

Zu S. 747, Z. 10 v. o. — Braunes körniges sehr schwer zu zerreibendes Pulver. Wird weder von H noch von Wassergas völlig reduziert. Bei stärkerem Erhitzen an der Luft erhält man schön gelbe Wolframsäure. Reagiert leicht mit Chlor. Weiss u. Martin.

β) *Kolloides Wolframsulfid.* — Zu S. 747, Ende des vorletzten Absatzes. — Aus kolloider Lsg. gefälltes zur Herst. elektrischer Glühfäden: P. Kobler (*Österr. P., Aufgebot A.* 121 (1910); *Z. Elektrochem.* **17**, (1911) 112).

Wolfram und Selen.

A. Wolframselenide. — Gleich hier hinter lies auf S. 749:

A[1]. *Allgemeines.* — Se macht W weniger spröde. Man fügt vor dem Spritzen der für Glühfäden bestimmten M. etwas Se hinzu, brennt wie gewöhnlich und erhitzt lange Zeit auf Rotglut in reduzierender Atmosphäre. (Ähnlich verhält sich Te, von dem eine 0.05% enthaltende Legierung am zähesten ist.) C. H. Weber (*Engl. P.* 18808 (1909); *El. World* **56**, (1910) 56).

A[2]. *Einzelne Verbindungen.* — Nun folgen die Abschnitte A, a) und A, b) von S. 749.

Wolfram und Chlor.

A. Wolframchloride. a) *Wolframdichlorid.* WCl_2. — Zu S. 753, Z. 3 v. u. — Ist nicht schmelzbar. W. Hampe (*Chem. Ztg.* **12**, (1888) 106).

b) *Wolframtetrachlorid.* WCl_4. — Zu S. 754, Z. 7 von Abschnitt b). — Durch mehrstündiges Erhitzen von WO_2 im zugeschm. Rohr mit CCl_4 auf 250°. A. Michael u. A. Murphy jr. (*Am. Chem. J.* **44**, (1910) 382).

Zu S. 754, Z. 8 von Abschnitt b). — Ist nicht schmelzbar. Hampe.

Zu S. 754, Ende von Abschnitt b). — Gef. 43.2% Cl (ber. 43.5). Michael u. Murphy.

c) *Wolframpentachlorid.* WCl_5. — Zu S. 754, Z. 2 v. u. — Das geschm. isoliert den elektrischen Strom vollständig. Hampe.

d) *Wolframhexachlorid.* WCl_6. — Zu S. 756, Ende des ersten Absatzes. — S. Wahrscheinlich die beste Darst.-Methode ist Erhitzen von WO_3 mit CCl_4 oder mit einer Lsg. von Cl in CCl_4 auf 280°. Michael u. Murphy. [Vgl. a. chemisches Verhalten des WO_3 (S. 1404).]

Zu S. 756, Z. 23 v. u. — Geschm. WCl_6 leitet den elektrischen Strom nicht. Hampe.

Zu S. 757, Ende des Abschnitts A, d). — Gef. 53.3% Cl (ber. 53.6). Michael u. Murphy.

B. Wolframoxychloride. a) *Wolframoxytetrachlorid.* $WOCl_4$. — Zu S. 758, Darst. (4). — Daß sich bei Einw. von S_2Cl_2 auf erhitztes WO_3 Wolframoxychlorid bildet, wurde schon von Roy D. Hall (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 1244) erkannt. Man leitet S_2Cl_2, allein oder im Gemenge mit trocknem HCl, über WO_3 bei 230° bis 250° und läßt im HCl-Strom erkalten. F. Bourion (*Ann. Chim. Phys.* [8] **21**, (1910) 58). [Vgl. a. das Chemische Verhalten des WO_3 (S. 1404), sowie Matignon u. Bourion (*Compt. rend.* **138**, (1904) 631, 760).]

Zu S. 758, Darst. (6). — Durch Einw. von CCl_4-Dämpfen auf WO_3 bei 560°. Camboulives (*Compt. rend.* **150**, 175; *C.-B.* **1910** I, 989). Wahrscheinlich die beste Darst.-Methode ist Erhitzen von WO_3 mit einer Lsg. von Cl in CCl_4 auf 240°. Michael u. Murphy.

Zu S. 759, Z. 17 v. o. — Leitet weder geschm. noch als Dampf den elektrischen Strom. Hampe.

Zu S. 759, Z. 5 v. u. — Gef. 41.7% Cl (ber. 41.5). Michael u. Murphy.

b) *Wolframdioxydichlorid. Bzw. Wolframylchlorid.* WO_2Cl_2. — Zu S. 760, hinter Darst. (2). — 2[a]). Aus S_2Cl_2 und WO_3 wie $WOCl_4$. Bourion. [Vgl. oben und S. 1404.]

Wolfram und Phosphor.

B. Phosphorwolframsäuren. a) *Allgemeines.* — Zu S. 768, Ende von Abschnitt B, a). — In der Analyse zur Fällung der Peptone und zur Trennung von sauren Amidoverbb. Stutzer (*Z. anal. Chem.* **35**, (1896) 493). Bondzynski (*Landw. Jahrb. Schweiz* **1894**). Vivian (*Ann. Rep. Wis. Exp. Stat.* **16**, (1899) 171). Van Slyke u. Hart (*Am. Chem. J.* **29**, (1903) 159). Zur Technik der Phosphorwolframsäurefällungen mit Protalbumose usw. (Löslichkeit in Aceton-W.): E. Wechsler (*Z. physiol. Chem.* **73**, 138; *C.-B.* **1911** II, 880).

b) $24WO_3,P_2O_5,xH_2O$. *Phosphorduodeciwolframsäure, 12-Wolframsäurephosphorsäure.* — Gleich hier hinter lies auf S. 768:

α^0) *Allgemeines.* — Nun folgt der erste Absatz von B, b) mit folgenden Ergänzungen. — Ist nach dem Guanidinsalz $(CN_3H_5)_7H_7[P(W_2O_7)_6]$ [s. S. 1417] und nach dessen aeq. Leitfähigkeit nicht drei- sondern siebenbasisch. A. Rosenheim mit R. Haeberle (*Z. Elektrochem.* **17**, (1911) 696). — Die aus Ae. erhaltenen lufttrockenen Kristalle zeigten die Zus. $24WO_3,P_2O_5,44H_2O$. Das bei 110° getrocknete Prod., das beim Glühen $12WO_3,HPO_3$ hinterläßt, hat die Zus. $12WO_3,H_3PO_4,7H_2O$. Gegen Phenolphthalein verbraucht die Säure 26 Mol. NaOH, was der B. von neutralem Wolframat und von Diphosphat entspricht. Gegen Methylorange werden 6 Mol. NaOH verbraucht. Mit diesen analytischen Ergebnissen stimmen die der Best. der Leitfähigkeit überein. Knicke bei 6 und bei 26 Mol. NaOH. Wahrscheinlich findet beim Lösen eine Zers. unter Abspaltung von Wolframsäure nebenher statt. Miolati u. Pizzighelli (*J. prakt. Chem.* [2] **77**, 417; *C.-B.* **1908** II, 26).

Auf S. 768 ist hinter B, b, α) einzufügen:

α^α) *Mit 27 Mol. H_2O.* — [S. unter b, α^0) (oben).]

β) *Mit 39 Mol. H_2O. Bzw.* $3H_2O,24WO_3,P_2O_5,36H_2O$. — Zu S. 769, Ende des ersten Absatzes. — Hat die Zus. $3H_2O,P_2O_5,24WO_3,42H_2O$. — Aus den stark salpetersauren Lsgg. beim Verdunsten in der Kälte. — Rhombische Prismen. Prismenwinkel 77° [statt 86°35′ bei Soboleff; identisch?]. — Gef. 2.23% P_2O_5, 12.60 u. 12.53 H_2O (ber. 2.18, 12.42). Copaux (*Ann. Chim. Phys.* [8] **17**, 217; *C.-B.* **1909** II, 338).

Auf S. 769 ist hinter γ) einzufügen:

γ^α) *Mit 44 Mol. H_2O.* — [S. unter b, α^0) (oben).]

δ) *Mit 45 Mol. H_2O.* — Zu S. 770 vor Abschnitt ε). — Hat die Zus. $3H_2O$, $P_2O_5,24WO_3,59H_2O$. — Aus der reinen wss. Lsg., besonders gegen 35°. — Isotrope Oktaeder von prächtigem Glanz. Verwandeln sich unter Wasserverlust, sogar in einer geschlossenen Flasche, in eine klein kristallinische doppelbrechende M. — Gef. 16.26 u. 16.38% H_2O (ber. 16.35). Copaux.

η) *Mit 59 Mol. H_2O.* — Zu S. 771, Ende des Abschnitts η). — Hat die Zus. $3H_2O,P_2O_5,24WO_3,48H_2O$. — Beim Erkalten der h. gesättigten, mit HNO_3 versetzten Lsg., nicht regelmäßig. — Isomorph mit $4H_2O,2SiO_2,24WO_3,48H_2O$. — Gef. 13.81% H_2O (ber. 13.85). Copaux.

f) $18WO_3,P_2O_5,41H_2O$. *Bzw.* $3H_2O,18WO_3,P_2O_5,38H_2O$. *9-Wolframsäurephosphorsäure. Phosphorluteowolframsäure.* — Gleich hier hinter ist auf S. 775 einzufügen. — Die Neutralisationskurve [s. weiter unten] und das Guanidinsalz [s. unter W und C (S. 1417)] sprechen für die Fünfbasizität und für die Formel $H_5[P(OH)_2(W_2O_7)_9]H_5,25H_2O$. Rosenheim mit Haeberle.

Zu S. 776, Z. 6 v. o. — Die Neutralisationskurve, die durch Änderung des spez. Leitvermögens einer $^n/_{40}$. Lsg. auf Zusatz steigender Mengen von $^n/_{10}$. Alkali erhalten wird,

zeigt ein scharf ausgeprägtes Minimum bei etwa 4.5 Mol. Alkali auf 1 Mol. der Säure. Dies spricht, unter Berücksichtigung der Hydrolyse der Alkalisalze, für die Fünfbasizität der Säure. Die bisher bekannten dreibasischen Salze sind also saure. Rosenheim mit Haeberle.

Zu S. 776, Ende des ersten Absatzes:

	Berechnet	Haeberle Gefunden	
WO_3	85.64	85.10	85.21
PO_4	3.90	4.10	3.95

Wolfram und Bor.

B. Borwolframsäuren. — Gleich hier hinter lies auf S. 781 [a), b), c) dort werden d), e), f).]:

a) *Allgemeines.* — Die zuerst von Klein dargestellten Borwolframate von der Formel $3M_2O,14WO_3,B_2O_3,xH_2O$, bzw. $2M_2O,9WO_3,B_2O_3,xH_2O$ leiten sich in Wirklichkeit von den Borhepta- und Borhexametawolframsäuren [s. unter b) und c)] ab. Copaux (*Compt. rend.* **147**, (1908) 973; *C.-B.* **1909** I, 63).

b) $28WO_3,B_2O_3,62H_2O$. *Bzw.* $6H_2O,B_2O_3,28WO_3,56H_2O$. *Borheptametawolframsäure.* — Man behandelt 1 T. Natriumwolframat und 1.5 T. Borsäure mit einer zur Lsg. eben genügenden Menge sd. W., überläßt die Lsg., die durch Mineralsäuren nicht mehr gefällt wird, sich selbst, worauf ein Gemisch von Borsäure und Polyboraten auskrist., konzentriert die Mutterlauge unter Zusatz von Borsäure, filtriert den sich von neuem abscheidenden Nd. ab, entzieht dem Filtrat das Gemisch der Verb. mit Borhexametawolframsäure durch Ausschütteln mit Ae., zers. die äth. Lsg. mit W. und engt die wss. Lsg. in der Leere ein. Es scheidet sich zuerst die Verb. b) ab. Ausbeute nicht über 60%. — Kleine farblose hexagonale Prismen. a : c = 1 : 0.993. Quarzähnliche Kombination von m{10$\bar{1}$0} und b{10$\bar{1}$1}. (10$\bar{1}$1) : (01$\bar{1}$1) = 44°16′; (10$\bar{1}$1) : (10$\bar{1}$0) = 41°6′. Nur angenähert optisch einachsig; negativ. Mäßig beständig. Färbt sich an trockner Luft allmählich gelb. Zers. sich in sd. wss. Lsg. sehr schnell unter B. von gelbem Wolframtrioxydhydrat. Sechsbasisch. Die Salze des K, Ba und Cd sind fein kristallinisch, das des Hg amorph. Copaux (*a. a. O.*; *Ann. Chim. Phys.* [8] **17**, (1909) 229).

			Copaux (Mittel aus 3 Analysen)
$28WO_3$	6496	84.57	84.31
B_2O_3	70	0.91	0.94
$62H_2O$	1116	14.52	14.52
$28WO_3,B_2O_3,62H_2O$	7682	100.00	99.77

c) $24WO_3,B_2O_3,66H_2O$. *Bzw.* $5H_2O,B_2O_3,24WO_3,61H_2O$. *Borhexametawolframsäure.* — Durch Sättigen der bei der Darst. von b) erhaltenen Lsg. mit überschüssigem $BaCO_3$, Abfiltrieren des unl. Baryumsalzes von b), Auskristallisierenlassen des Baryumsalzes von c) und Zers. durch verd. H_2SO_4. Ausbeute nicht über 60%. — Farblose tetragonale Oktaeder. a : c = 1 : 1.010. Kombination von o{111} und c{001}. (001) : (111) = *55°0′; (111) : (1$\bar{1}$1) = 70°47′; (100) : (111) = 54°36′. Nur angenähert optisch einachsig; positiv. Isomorph mit Silicowolframsäure. An trockner Luft beständig, an feuchter zerfließlich. Etwas leichter l. und weit beständiger als b). Fünfbasisch. Copaux. Neunbasisch. Rosenheim.

			Copaux (Mittel aus 3 Analysen)
$24WO_3$	5568	81.58	81.45
B_2O_3	70	1.02	1.00
$66H_2O$	1188	17.40	17.38
$24WO_3,B_2O_3,66H_2O$	6826	100.00	99.83

C. Ammoniumborwolframate. — Gleich hier hinter lies auf S. 782 [während die dort beschriebene Verb. b) wird]:

a) $5(NH_4)_2O,24WO_3,B_2O_3,52H_2O$. — Durch Sättigen der freien Säure mit den ber. Mengen von verd. NH_3 und Verdunsten an trockener Luft. — Tetragonale Bipyramiden von o{111}. a : c = 1 : 1.016. (111) : (1$\bar{1}$1) = *70°58′; (111) : (11$\bar{1}$) = 69°40′. Nur angenähert optisch einachsig; positiv. Isomorph mit der freien Säure. An trockener Luft beständig, an feuchter zerfließlich. — Gef. 3.68% $(NH_4)_2O$, 81.23 WO_3, 1.42 B_2O_3, 13.67 H_2O (ber. 3.81, 81.47, 1.03, 13.69). Copaux.

Wolfram und Kohlenstoff.

A. Wolframkarbide. — Auf S. 783 ist vor Abschnitt B. einzufügen:

c) *Von nicht angegebener Zusammensetzung.* — [Hierher auch Z. 1 und 2 des Abschnitts A. auf S. 782.] — Wolframkarbid entsteht bei der Einw. von C auf WCl_6 über 1500°. Pring u. Fielding (*J. Chem. Soc.* **95**, 1497; *C.-B.* **1909** II, 1524).

Auf S. 783 lies nach Schluß von Abschnitt A.:

B. Komplexe von Wolframsäure mit organischen Säuren. a) *Wolframoxalsäure.* — [Nun folgt Abschnitt B. von S. 783.]

b) *Ammoniumozowolframoxalat.* $(NH_4)_2C_2O_4,WO_4,H_2O$. — Man löst in einer Lsg. von Ammoniumwolframat etwas überschüssiges Ammoniumoxalat, säuert stark mit Essigsäure an und verdampft nach Zusatz von überschüssigem H_2O_2 bei 70° bis 80°. — Weiße Kristalle. — Gef. 7.94% N, 23.52 C_2O_4, 60.7 WO_3, 4.53 O (ber. 7.20, 22.53, 59.5, 4.10). Mazzucchelli u. Inghilleri (*Atti dei Linc.* [5] **17** II, 30; *C.-B.* **1908** II, 931).

c) *Ammoniumwolframtartrate.* — [Nun folgt Abschnitt C. auf S. 783/784 mit den Verbb. α) und β) (so statt a) und b)).]

C. Wolframate organischer Basen. a) *Von Ammoniumbasen.* α) *Methylverbindungen.* α[1]) *Monomethylammoniumwolframat.* $[NH_3(CH_3)]_6W_7O_{24},6H_2O$. — Man löst H_2WO_4 in einem kleinen Überschuß von 33⅓%ig. Methylamin-Lsg., verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne, erhitzt auf 105°, bis kein Geruch nach Methyllamin mehr auftritt, löst in W. und krist. um. — Farblose Prismen, die, sobald sie trocken sind, ihr Kristall-W. zu verlieren beginnen. Ll. in Wasser. J. B. Ekeley (*J. Am. Chem. Soc.* **31**, (1909) 665).

α[2]) *Dimethylammoniumwolframat.* $[NH_2(CH_3)_2)_{10}W_{12}O_{41},13H_2O$. — Man verdampft die ähnlich wie bei α[1]) mit 33⅓%ig. Dimethylamin-Lsg. erhaltene Lsg. auf dem Wasserbad und läßt kristallisieren. — Farblose abgestumpfte Oktaeder, die ihr H_2O sehr fest halten. Ll. in Wasser. Ekeley.

α[3]) *Trimethylammoniumwolframat.* $[NH(CH_3)_3]_2W_4O_{13},H_2O$. — Darst. entsprechend α[1]). — Farblose Nadeln und Platten. Ll. in Wasser. Ekeley.

	Berechnet α^1)	Ekeley Gefunden	Berechnet α^2)	Ekeley Gefunden	Berechnet α^3)	Ekeley Gefunden
WO_3	82.34	82.38	78.24	78.28	85.76	85.61
H_2O	5.46	5.10	6.58	6.66	1.65	1.50

β) *Äthylverbindungen.* β¹) *Monoäthylammoniumwolframat.* $[NH_3(C_2H_5)]_6W_7O_{24},5H_2O$. — Darst. entsprechend α¹) bei freiwilliger Verdunstung. — Farblose Prismen, die ihr H_2O nicht so leicht wie α¹) verlieren. Ll. in Wasser. Ekeley.

β²) *Diäthylammoniumwolframat.* $[NH_2(C_2H_5)_2]_2W_4O_{13},3H_2O$. — Man behandelt H_2WO_4 mit Diäthylamin und W., erwärmt, filtriert nach eintägigem Stehen von einem weißen Nd. ab, dampft auf dem Wasserbade ein und läßt verdunsten. Nach mehreren Tagen ist die Fl. so dick geworden, daß sie sich zu Fäden ausziehen läßt, hält aber doch bei weiterem Verdunsten noch Feuchtigkeit fest. Man erhitzt auf 105°, wobei die M. brüchig wird und der Geruch nach Amin aufhört, löst in W. und läßt einen Tag stehen. — Strohfarbige große abgestumpfte Oktaeder und Prismen, die bald nach Trennung von der Mutterlauge undurchsichtig werden und trocken beim Erhitzen zu einer viskosen blauen Fl. schmelzen. Ll. in Wasser. Ekeley.

	Berechnet β¹)	Ekeley Gefunden	Berechnet β²)	Ekeley Gefunden
WO_3	79.68	80.04	79.94	80.39
H_2O	4.40	4.38	4.79	4.71

β³) *Teträthyliumwolframat.* $N(C_2H_5)_4O,WO_3$. — Man trägt überschüssige frisch gefällte Wolframsäure in wss. Teträthyliumhydrat ein, erwärmt, filtriert und läßt über H_2SO_4 verdunsten. Weiße Kristallmasse. Etwas zerfließlich. Ll. in W. Rötet Lackmus schwach. — Gef. (bei 100° getrocknet) im Mittel 37.25% $N(C_2H_5)_4O$, 62.63 WO_3 (ber. 37.02, 62.98). A. Classen (*J. prakt. Chem.* **93**, (1864) 446).

γ) *Propylverbindungen.* γ¹) *Monopropylammoniumwolframat.* $[NH_3(C_3H_7)]_{10}W_{12}O_{41},6H_2O$. — Man verdampft H_2WO_4 mit Propylamin und W. auf dem Wasserbad und läßt kristallisieren. — Farblose kleine in W. ll. Nadeln. Ekeley (*a. a. O.*, 666).

γ²) *Dipropylammoniumwolframat.* $[NH_2(C_3H_7)_2]_2W_4O_{13},H_2O$. — Man löst H_2WO_4 langsam in Dipropylamin und W., verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne, erhitzt den Rückstand mehrere Stunden bei 105° und krist. aus W. um. — Farblose hexagonale Platten und kurze dicke Prismen, merklich purpurfarbig in dicken Schichten. Schm. beim Erhitzen zu einer blauen Fl. unter Entw. von Amin. Ll. in Wasser. Ekeley.

	Berechnet γ¹)	Ekeley Gefunden	Berechnet γ²)	Ekeley Gefunden
WO_3	77.91	77.97	79.60	79.59
H_2O	3.02	2.96	1.54	1.33

δ) *Diamylammoniumwolframat.* $[NH_2(C_5H_{11})_2]_2W_5O_{16}$. — Man dampft H_2WO_4 mit Diamylamin und W. auf dem Wasserbad zur Trockne, erhitzt auf 110°, bis der Amingeruch im wesentlichen verschwunden ist, löst in Methylalkohol zu einer blaß strohfarbigen Lsg. und läßt mehrere Tage stehen. — Strohfarbige lange Nadeln, die nach Trennung von der Mutter-

lauge bald durch Verlust an Kristallisations-A. opak werden. Wl. in W., ll. in Methylalkohol. — Gef. 77.66% WO_3 (ber. 77.74). Ekeley.

ε) *Äthylendiammoniumwolframat.* $C_2H_{10}N_2W_2O_7$. — Man löst H_2WO_4 in geringem Überschuß von Äthylendiamin-Lsg. und erhitzt auf dem Wasserbad. — Weiße mkr. Nadeln, die Kristallwasser enthalten, das jedoch nicht bestimmt werden konnte. Wl. in W. — Gef. 85.97% WO_3 (ber. 85.61). Ekeley.

b) *Von Guanidin.* $(CN_3H_5)_2H_2W_4O_{13}.3H_2O$. — Man gibt 1 Mol. Guanidiniumkarbonat, $(CN_3H_5)_2H_2CO_3$, zu 1 Mol. freier Wolframsäure. — Weißes mikrokristallinisches wl. Pulver. Wasserverlust in Mol. H_2O: bei 70° 1.1, bei 90° 2.1, bei 110° 2.1, bei 150° 2.1; es wären also hiernach 2 Mol. H_2O als Konstitutionswasser gebunden. A. Rosenheim u. F. Kohn (*Z. anorg. Chem.* **69**, (1911) 251).

c) *Von Pyridin.* $C_5H_5N.2WO_2(OH)_2$. — Man bringt die wss. Lsgg. der ber. Mengen Pyridinsulfat und Natriumwolframat zusammen, saugt den starken weißen Nd. ab und wäscht mit 50%ig. k. A. — Mikrokristallinisch, auch nach dem Umkristallisieren aus h. W. Ll. in h. W., schwerer l. in k. W. Unl. in A. — Gef. 13.35%, C_5H_5N, 63.50 W (ber. 13.64, 63.56). L. Pincussohn (*Beiträge z. Kenntnis der Pyridinverbb., Dissert., Berlin* **1897**, 35).

d) *Von andern Basen.* — Die bei der Best. von WO_3 mit α-Naphtylamin bzw. Benzidinchlorhydrat erhaltenen Ndd. haben die Zus. $2C_{10}H_9N,5WO_3,2H_2O$ bzw. $2C_{12}H_{12}N_2,5WO_3,5H_2O$. M. Tschilikin (*Ber.* **42**, (1909) 1302).

D. Phosphorwolframate organischer Basen. *Guanidiniumphosphorwolframate.*
a) *Der 12-Wolframsäurephosphorsäure.* α) $(CN_3H_5)_3H_7[P(W_2O_7)_6],10H_2O$. — Man setzt 1 Mol. Phosphorsäure zu 12 Mol. $(CN_3H_6)_2WO_4$ und säuert die Lsg. mit HCl an. — Gelblichweiß. Mikrokristallinisch. Swl. Rosenheim mit Haeberle.

	Berechnet	Haeberle Gefunden	
N	3.84	4.03	
PO_4	2.89	2.91	2.93
WO_3	84.80	84.61	84.72

β) $(CN_3H_5)_7H_7[P(W_2O_7)_6]$. — Durch Behandeln von α) mit der Lsg. von 2 Mol. Guanidiniumkarbonat. — Weißes mikrokristallinisches wl. Pulver. Aeq. Leitvermögen (der Wert für v = 32 durch graphische Extrapolation ermittelt):

v	32	64	128	256	512	1024
Λ	[96.0]	109.1	122.9	135.6	146.3	162.4

$\Lambda_{1024} - \Lambda_{32} = 66.4$. Die Verb. ist also ein wahres Neutralsalz. Weitere Einw. von Guanidiniumkarbonat spaltet in Wolframate und Phosphate. Rosenheim mit Haeberle.

	Berechnet	Haeberle Gefunden	
N	8.83	8.84	8.90
PO_4	2.84	2.90	2.86
WO_3	85.57	83.10	

b) *Der 9-Wolframsäurephosphorsäure.* $(CN_3H_5)_{10}H_{10}[P_2(OH)_2(W_2O_7)_9]$. $17H_2O$. — Man versetzt die unter Zusatz von 5 Mol. NaOH hergestellte Lsg. von 1 Mol. 9-Wolframsäurephosphorsäure mit einem Überschuß von Guanidiniumchlorid und krist. die sofort sich ausscheidende Verb. aus h. W. um. — Weiße durchsichtige mkr. wl. Tafeln. Aeq. Leitvermögen bei 25°:

v	32	64	128	256	512	1024
Λ	60.3	68.6	75.7	83.8	91.9	102.0

$A_{1024} - A_{32} = 41.9$, sodaß das Neutralsalz einer fünfbasischen Säure vorliegt. Rosenheim mit Haeberle.

	Berechnet	Haeberle Gefunden	
N	7.89	8.00	
PO_4	3.57	3.47	3.65
WO_3	78.47	78.08	

Wolfram und Kalium.

A. Kaliumwolframate. c) $K_2O,4WO_3,xH_2O$. *Kaliummetawolframat.* — Gleich hier hinter füge auf S. 784 ein:

α^0) *Allgemeines.* — Die Verbb. α) und β) enthalten weniger als 3 und mehr als 1 Mol. Konstitutions-Wasser. K. Friedheim (*Dissert., Freiburg* **1881**) bei A. Rosenheim u. F. Kohn (*Z. anorg. Chem.* **69**, 247; *C.-B.* **1911** I, 868).

Auf S. 784 ist hinter c, α) einzufügen:

α^α) *Mit 6½ Mol. H_2O. Bzw.* $6K_2O,3H_2O,24WO_3,36H_2O$. — Wie β), bei etwas höherer Temp. (gegen 30°). — Hexagonale Prismen. a : c = 1 : 0.659. Quarzähnliche Kombination von m{10$\bar{1}$0} und o{10$\bar{1}$1}. (10$\bar{1}$1) : (01$\bar{1}$1) = *35°15′; (10$\bar{1}$1) : (10$\bar{1}$0) = 52°43′. Optisch einachsig negativ. Drehungsvermögen (meist rechtsdrehend) $\alpha_D = 9°$. Die Kristallform ist nahezu die gleiche wie die von $5H_2O,B_2O_3,24WO_3,36H_2O$ und $4K_2O,2SiO_2,24WO_3,36H_2O$. Da diese Körper optisches Drehungsvermögen aufweisen, dürften sie wohl einer trapezoedrischen Klasse des hexagonalen Systems angehören. Von $4K_2O,2SiO_2,24WO_3,36H_2O$ und $6K_2O,3H_2O,24WO_3,36H_2O$ wurden auch Mischkristalle erhalten. Verliert leicht etwas Wasser. Copaux (*Compt. rend.* **148**, 633; *C.-B.* **1909** I, 1311).

		Copaux		
K_2O	8.25	8.28	8.18	
WO_3	81.48	81.73	81.80	
H_2O	10.27	10.26	10.24	10.07
$K_2O,4WO_3,6^1/_2H_2O$	100.00	100.27	100.22	

β) *Mit 8 Mol. H_2O.* — Zu S. 784, Z. 2 von Abschnitt A, c, β). — Aus den Lsgg. von c) bei niedriger Temp. — Quadratische Oktaeder. Copaux.

Zu S. 784, Z. 3 von Abschnitt A, c, β). — Ganz ähnlich dem NH_4-Salz. Verwittert noch viel leichter. Deshalb nicht meßbar. Kristalle einachsig, positiv, ziemlich stark doppelbrechend. G. Wyrouboff (*Bull. soc. franç. minér.* **15**, (1892) 68).

i) K_2WO_4. *Normales Kaliumwolframat.* α) *Wasserfrei.* — Zu S. 788, Z. 8 v. o. — Isomorph mit Kaliumsulfat und -selenat. J. W. Retgers (*Z. physik. Chem.* **8**, (1891) 63).

Zu S. 788, Z. 4 v. u. im zweiten Absatz. — HFl greift schwer an. W. K. van Haagen u. E. F. Smith (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, 1504; *C.-B.* **1911** II, 1306).

B. Kaliumperwolframate. — So lies im letzten Absatz auf S. 788 und füge dann gleich an:

a) $K_2O,2WO_3,4O,4H_2O$. — Man läßt die gelbe Lsg. von 40 g käuflichem Kaliumparawolframat in 120 bis 140 ccm k. 20%ig. H_2O_2 über Nacht stehen. Ausbeute etwa die Hälfte des Parawolframats. — Lange, glänzend weiße, strahlig zusammengesetzte Nadeln, mitunter über 1 cm lang. Hexagonal. Sehr beständig, verwittert nicht und verliert keinen Sauerstoff. Kann bei 100° entwässert werden, ohne O zu verlieren. L. in W. mit schwach saurer Rk. Wird aus der wss. Lsg. durch eine A.-Ae.-Mischung gefällt. Aus W.

erst auf Zusatz von H_2O_2 umkristallisierbar. Aus der Abnahme des Gehalts an O in den Lsgg. von Zimmertemp., 50° und 100° beim Stehen folgt, daß Zwischenprodd. zwischen a) und b) entstehen. [Zahlen im Original.] Die alkal. Lsg. zers. sich unter Entw. von O, die in H_2SO_4 erst bei stärkerem Erhitzen. Stark oxydierend, entfärbt $KMnO_4$-Lsg. Zu dessen Titerstellung sehr geeignet. Die meisten Schwermetallsalze fällen die wss. Lsg. erst nach einigen Stunden. Gleich fällen nicht zu verd. Lsgg. von $Ba(NO_3)_2$, $AgNO_3$, $Pb(NO_3)_2$, $TlSO_4$, $Hg(NO_3)_2$, aber auch nicht quantitativ. B. Kellner (*Unterss. über Perwolframate, Dissert., Berlin* **1909**, 11).

		Kellner	
K_2O	13.58	13.4	
WO_3	66.82	66.91	66.47
$O + H_2O$	19.6	19.6	19.5
$K_2O,2WO_3,4O,4H_2O$	100.00	99.01	
O	9.22	9.18	9.27

b) $7K_2O,10WO_3,15O,22H_2O$. — Man löst a) in der 10- bis 15fachen Menge k. W. und läßt über Nacht stehen. Ausbeute etwa $^1/_{20}$ von a). — Schöne Rhomboide. Beständig. Verwittert langsam. Swl. in W. Rk. neutral. Kellner.

		Kellner	
K_2O	18.25	18.01	
WO_3	64.15	63.70	64.02
$O + H_2O$	17.6	17.5	17.55
$7K_2O,10WO_3,15O,22H_2O$	100.00	99.21	
O	6.64	6.58	6.51

c) K_2O_4,WO_4,H_2O. — [Nun folgt Abschnitt B. von S. 788/789.]

D. Ammoniumkaliumwolframate. — Auf S. 790 ist hinter dem vorletzten Absatz einzuschieben:

c) $4[^1/_4(NH_4),^3/_4K]_2O,11WO_3,10H_2O$. — 1. Man trägt in der Siedhitze in die gesättigte Lsg. von 4 Mol. NH_4Cl die von 1 Mol. K_2WO_4 ein, erwärmt einige Zeit ohne zu konzentrieren auf dem sd. Wasserbad, saugt ab, wäscht mit wenig k. W. und trocknet an der Luft. Es entweicht sofort NH_3. — 2. Man versetzt in h. gesättigter Lsg. 1 Mol. K_2WO_4 mit 2 Mol. NH_4Cl und verfährt weiter wie bei (1). — Weiße silberglänzende kristallinische Blättchen. Kann als isomorphe Verb. oder strukturchemisch als Kondensationsprod. von 2 Mol. $2R_2O,5WO_3$ mit 1 Mol. WO_3 aufgefaßt werden. [Analysen-Ergebnisse im Original.] W. I. Baragiola (*Über d. Verhalten der norm. K- und Na-Salze des W, Mo und V gegen Ammoniumchlorid, Dissert., Bern* **1902**, 12).

d) $2[^2/_3(NH_4),^1/_3K]_2O,5WO_3,8H_2O$. — Man verfährt wie bei (2) unter c), dampft aber nach dem Mischen sofort auf dem Wasserbade zur Trockne, nimmt mit W. auf und saugt vor der Pumpe ab. — Weißes kristallinisches Pulver. Kann als isomorphe Mischung aufgefaßt werden. [Analysen-Ergebnisse im Original.] Baragiola (*Dissert.*, 15).

E. Kaliumsulfowolframate. — Gleich hier hinter füge auf S. 790, Z. 7 v. u. ein:

a°) *Allgemeines.* — Die Zwischenstufen zwischen Kaliumwolframat und -sulfat, wie K_2WO_3S, $K_2WO_2S_2$, K_2WOS_3, können nicht als isomorphe oder isodimorphe Gemenge aus den Endgliedern der Reihe betrachtet werden, sondern sind selbständige chemische Verbb. Retgers (*Z. physik. Chem.* **10**, (1892) 559).

G. Kaliumfluoxyperwolframat. $2KFl,WO_3Fl_2,H_2O$. — Zu S. 792, Z. 3 v. u. — Potential (1 g-Mol. in 15 l W.; gegen die Hg-HgCl-n/10.KCl-Elektrode) nach Mazzucchelli u. Barbero (*Atti dei Linc.* [5] **15**, (1906) II, 40):

	große Pt-Elektrode	kleine Pt-Elektrode	Au-Elektrode
nach 1 Stunde	−0.787	−0.779	−0.824
nach 6 Stunden	−0.763	−0.761	−0.813
nach 12 Stunden	−0.751	−0.746	−0.797

K. Wolfram, Kalium und Phosphor. K^4. *Kaliumphosphorwolframate.* b) $WO_3 : P_2O_5 = 22 : 1$. β) $7K_2O,22WO_3,P_2O_5,x(31)H_2O$. — Zu S. 796, Z. 3 von Abschnitt K^4, b, β). — Farblose, durchscheinende, ziemlich unvollkommene tetragonale Kristalle. o{111} mit selten c{001}. a : c = 0.6053. (111) : (001) = *40°34′; (111) : (1$\bar{1}$1) = 54°45′. Auf einem zu c parallelen Schnitt schwache positive Doppelbrechung; Aufbau aus vier zweiachsigen Sektoren. L. Duparc u. F. Pearce (*Bull. soc. franç. minér.* **20**, (1897) 11).

e) $WO_3 : P_2O_5 = 18 : 1$. β) $3K_2O,18WO_3,P_2O_5,xH_2O$. — So lies auf S. 797 unter e, β) statt „$14H_2O$“ und dann weiter:

β^1) *Mit 14 Mol. H_2O.* — Hierher Abschnitt e, β) von S. 797.

β^2) *Mit 28 Mol. H_2O.* — Grünliche durchsichtige voluminöse dihexagonal bipyramidale Kristalle. m{10$\bar{1}$0} mit x{20$\bar{2}$1} und c{0001}. a : c = 1 : 0.6802. (20$\bar{2}$1) : (0001) = *57°31′, (20$\bar{2}$1) : (02$\bar{2}$1) = 49°53′, (02$\bar{2}$0) : (20$\bar{2}$1) = 65°3′. Sehr unbeständig; verlieren sofort nach dem Herausnehmen aus der Mutterlauge das Kristallwasser, werden undurchsichtig und zerfallen. L. Duparc u. F. Pearce (*Bull. soc. franç. minér.* **18**, (1895) 42). [Vgl. a. P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 879).]

L. Kaliumborwolframate. — Gleich hier hinter lies auf S. 799 [die dort stehenden Verbb. a) bis c) werden d) bis f)]:

a) $6K_2O,28WO_3,B_2O_3,42H_2O$. — Aus 1 Mol. Säure und etwas weniger als 6 Mol. K_2CO_3. — Weiße hexagonale mkr. Prismen. Wird durch sd. Alkalilauge völlig zers. — Gef. 7.00% K_2O, 82.10 WO_3, 1.08 B_2O_3, 9.52 H_2O, Summe 99.70 (ber. 7.15, 82.38, 0.89, 9.58). Copaux (*Ann. Chim. Phys.* [8] **17**, 217; *C.-B.* **1909** II, 338).

b) $5K_2O,25WO_3,B_2O_3,34H_2O$. — Man verdünnt die sirupöse Lsg. des Na-Salzes, die durch Kochen von Natriumparawolframat mit $^3/_4$ T. Borsäure erhalten und durch fraktionierte Kristallisation (Eindampfen, bis Glas auf der Lauge schwimmt) möglichst von Polyboraten befreit ist [vgl. Verb. K,b) auf S. 827], mit h. W., versetzt mit k. gesättigter Lsg. von KCl so lange, wie sich beim Erkalten noch Nadeln ausscheiden, erhitzt zum Sieden, bis alles wieder gelöst ist, läßt unter Umrühren kristallisieren, saugt ab, löst den Filterrückstand, der außer langen Nadeln der Verb. wenige rhombische Tafeln und tetragonale Oktader enthält, und krist. fraktioniert, wobei sich die Verb. zuletzt ausscheidet. So sind aus 1 kg sirupöser Lauge leicht 700 g der Verb. zu erhalten. — Nadeln. Verliert bis 360° sämtliches H_2O, dann auch Borsäure. K. Ebenhusen (*Über Borowolframate, Dissert., Bern* **1905**, 32).

				Ebenhusen			
K_2O	6.78	6.82	6.86	6.78			
WO_3	83.40	83.40	83.34	83.48			
B_2O_3	1.01						
H_2O	8.81	8.76	8.78	8.79	8.75	8.78	8.76
$5K_2O,25WO_3,B_2O_3,34H_2O$	100.00						

D. Klein (*Thèse* Nr. **497**, 20) will auf ähnliche Weise die Verb. L,a), vielleicht auch L,c) erhalten haben. Das W. wurde durch Glühen mit PbO bestimmt. Ebenhusen.

c) $5K_2O,24WO_3,B_2O_3,36H_2O$. — Wie das NH_4-Salz beim Verdunsten der Lsg. bei 30° bis 40°. — Hexagonal. a : c = 1 : 0.652. Kombination von m{10$\bar{1}$0} mit o{10$\bar{1}$1}. (10$\bar{1}$1) : (01$\bar{1}$1) = 35°0′; (10$\bar{1}$1) : (10$\bar{1}$0) = 53°02′. Die Prismenflächen zeigen starke Längsstreifung. Optisch einachsig negativ. Optisches Drehungsvermögen $\alpha_D = 14°$. (Gewöhnlich rechtsdrehend). Mit dem ähnlich zusammen-

gesetzten $4K_2O,2SiO_2,24WO_3,36H_2O$ ($(10\bar{1}1) : (10\bar{1}0) = 52°40'$; $\alpha_D = 14.4°$; einachsig negativ) anscheinend isomorph. Verliert an der Luft schnell 1 Mol. H_2O. Copaux.

		Copaux			
K_2O	6.95	6.80			
WO_3	82.41	82.57			
B_2O_3	1.04	1.19			
H_2O	9.60	9.50	9.44	9.57	9.58
$5K_2O,24WO_3,B_2O_3,36H_2O$	100.00	100.06			

M. Wolfram, Kalium und Kohlenstoff. — Auf S. 800 ist hinter a) einzufügen:

a[a]) *Kaliumozowolframoxalat.* — Ließ sich nicht in reinem Zustande gewinnen. [Vgl. das NH_4-Salz (S. 1415).] Mazzucchelli u. Inghilleri (*Atti dei Linc.* [5] **17** II. 30: *C.-B.* **1908** II, 931).

Wolfram und Rubidium.

A. *Rubidiumwolframate.* — *Auf S. 801 ist hinter A, b) einzufügen:*

b[a]) $Rb_2O.4WO_3,8H_2O$. *Rubidiummetawolframat.* — Aus Baryummetawolframat und Rb_2SO_4. Das entstehende $BaSO_4$ wäscht sich schlecht und läuft leicht durchs Filter. Das Filtrat wird konzentriert und langsam abgekühlt. — Tetragonale Oktaeder. $a : c = 1 : 0.9702$. $(111) : (11\bar{1}) = *69°42'$, $(111) : (1\bar{1}1) = 72°10'$. Ziemlich stark positiv doppelbrechend. Verliert an der Luft H_2O, leichter als das NH_4-, schwerer als das K-Salz. Gibt bei 150° 7 Mol. H_2O (gef. 10.03%, ber. 10.01) ab, das gesamte (gef. 11.45%, ber. 11.44) erst bei viel höherer Temp. L. in etwa 10 T. k. W.; zll. in der Wärme. G. Wyrouboff (*Bull. soc. franç. minér.* **15**, (1892) 69).

Auf S. 801 ist vor Z. 2 v. u. einzufügen [Verb. B. dort wird C.]:

B. *Rubidiumperwolframate.* a) $5Rb_2O,12WO_3,3O,12H_2O$. — Auf Zusatz von Rb_2SO_4-Lsg. zu der gelben Lsg. von $5Na_2O,12WO_3,28H_2O$ in H_2O_2. — Mikrokristallinisch. Unl. in Wasser. Kellner (*Dissert.*, 22).

b) $2Rb_2O,4WO_3,O,3H_2O$. — Man behandelt Rubidiumparawolframat mit mehr als der zehnfachen Menge 20%ig. H_2O_2 in der Wärme, filtriert die gelbe Lsg. vom Rückstand, läßt eindunsten und filtriert von Zeit zu Zeit von dem amorphen Nd. so lange (etwa 1 Woche), bis sich daneben Kristalle abscheiden, die mit der Pinzette einzeln herausgesucht, gewaschen und getrocknet werden. Ausbeute sehr klein. — Sehr schöne rhombische Tafeln. Sehr beständig. L. in W. mit schwach saurer Rk. Zers. sich in Lsg. nur langsam. Kellner (*Dissert.*, 20).

a)		Kellner		b)		Kellner	
Rb_2O	23.45			Rb_2O	27.24		27.1
WO_3	69.91	70.02	69.77	WO_3	67.66	67.52	67.43
$O + H_2O$	6.64	6.5		$O + H_2O$	5.1	5.03	
$5Rb_2O,12WO_3,3O,12H_2O$	100.00			$2Rb_2O,4WO_3,O,3H_2O$	100.00		
O	1.21	1.17	1.2	O	1.17	1.2	1.15

Am Ende von S. 801 ist einzufügen:

Wolfram und Cäsium.

Cäsiumperwolframate. a) $3Cs_2O,12WO_3,2O,12H_2O$. — Man löst 5 Mol. $Na_2O,12WO_3$ und 2 Mol. Na_2O,WO_3 im gleichen Gew. 20%ig. H_2O_2, setzt in der Wärme die aeq. Menge Cs_2SO_4 hinzu und läßt abkühlen. Ausbeute ziemlich klein. — Mikrokristallinisch. Wl. in k. W., l. in w. W. mit saurer Rk. Kellner (*Dissert.*, 25).

b) $5Cs_2O,12WO_3,24O,11H_2O$. — Man löst $5(NH_4)_2O,12WO_3,11H_2O$ in der Wärme in ungefähr der 1.2- bis 1.4fachen Menge 15%ig. H_2O_2, filtriert, wenn nötig, gibt dazu eine konz. Lsg. von etwas mehr als der ber. Menge Cs_2SO_4, läßt erkalten und über Nacht stehen. — Gelbe Kristallklumpen. Wl. in W. mit saurer Rk. Zeigt oxydierende Eigenschaften. KELLNER (*Dissert.*, 23).

a)		KELLNER		b)		KELLNER	
Cs_2O	21.8			Cs_2O	28.96	28.59	
WO_3	71.8	71.51	71.85	$12WO_3$	57.22	57.47	57.18
$O + H_2O$	6.4	6.36		$O + H_2O$	13.82		13.63
$3Cs_2O,12WO_3,2O,12H_2O$	100.0			$5Cs_5O,12WO_3,24O,11H_2O$	100.00		
O	0.83	0.75	0.84	O	7.89	7.78	7.9

Wolfram und Lithium.

Auf S. 802 ist hinter A, c) einzufügen:

A[a]. *Lithiumperwolframate.* a) *Allgemeines.* — Lithiumparawolframat verhält sich gegen H_2O_2 wie das Rb-Salz [vgl. B, b) auf S. 1421]. Die gelbe Lsg. läßt sich bei Zimmertemp. bis zur Sirupdicke konzentrieren. Es scheiden sich Kristalle ab, die so zerfließlich sind, daß sie sich im ersten Tropfen Waschwasser gleich auflösen. Deshalb und wegen der geringen Ausbeute Unters. unmöglich. Dagegen führt Umsetzung der Lsg. von Ammoniumperwolframat mit Li_2SO_4 zum Ziel. KELLNER (*Dissert.*, 29).

b) $Li_2O,2WO_3,2O,6H_2O$. — Aus einer Lsg. von Ammoniumparawolframat in H_2O_2 durch Zusatz eines kleinen Überschusses von konz. Li_2SO_4-Lsg. in der Hitze. Ausscheidung nach 1 bis 2 Tagen. Ausbeute sehr klein. — Weiße glänzende sehr regelmäßig ausgebildete Kristalle, anscheinend zum rhombischen System gehörig. Verliert bald den Glanz durch schwache Verwitterung. Wl. in W. mit schwach saurer Rk. Zeigt stark oxydierende Eigenschaften. KELLNER.

c) $3Li_2O,4WO_3,O,9H_2O$. — Aus der Mutterlauge von b) durch vorsichtiges Einengen in mäßiger Wärme bis zur beginnenden Ausscheidung. — Kristalle des hexagonalen Systems. L. in W. mit neutraler Reaktion. KELLNER.

b)		KELLNER		c)		KELLNER	
Li_2O	4.74	4.61		Li_2O	7.54		
WO_3	73.17	72.98	72.85	WO_3	77.57	77.29	77.41
$O + H_2O$	22.09		22.31	$O + H_2O$	14.89		14.6
$Li_2O,2WO_3,2O,6H_2O$	100.00			$3Li_2O,4WO_3,O,9H_2O$	100.00		
O	5.05	5.12	5.2	O	1.34	1.28	1.36

D. *Lithiumborwolframate.* — Gleich hier hinter ist auf S. 803 anzufügen. — a) *Von nicht angegebener Zusammensetzung.* — Dann folgt der Abschnitt D. von S. 803 und hierauf:

b) $15Li_2O,24WO_3,B_2O_3,38H_2O$. — Wie das NH_4-Salz [S. 1415]. — Triklin. $a : b : c = 1.629 : 1 : 0.748$. $\alpha = 98°4'$; $\beta = 102°02'$; $\gamma = 86°10'$. Beobachtete Formen: a{100}, m{110}, m'{1$\bar{1}$0}, c{001}, x{311}, o{111}. (100) : (1$\bar{1}$0) = *54°50'; (110) : (100) = *61°04'; (001) : (100) = *77°53'; (001) : (110) = *85°50'; (110) : (311) = *45°51'; (001) : (1$\bar{1}$0) = 81°30'; (001) : (311) = 49°57'; (100) : (311) = 38°04'. [Wegen mangelhafter Flächenbeschaffenheit nur annähernde Messung.] Beständig an trockener, zerfließlich an feuchter Luft. — Gef. 2.38% Li_2O, 0.094 B_2O_3, 10.73 bzw. 10.57 H_2O (ber. 2.31, 1.08, 10.57). COPAUX (*Ann. Chim. Phys.* [8] **17**, 217; *C.-B.* **1909** II, 338).

Wolfram und Natrium.

A. Natriumwolframate. — Gleich hier hinter ist auf S. 803, Z. 7 v. u. einzufügen:

A[1]. *Allgemeines.* — Die Schmelzkurve [Zahlen und Kurven im Original] der Gemische von Na_2WO_4 und WO_3 ergibt, daß $Na_2O,2WO_3$ existiert; Na_2O, $3WO_3$ nicht. Der Schmp. von Na_2WO_4 wird durch Zusatz von WO_3 zunächst erniedrigt bis zu einem Eutektikum (B) bei 626°. Er steigt bei weiterem Zusatz von WO_3 bis 731°. Dieses Maximum entspricht der B. von $Na_2O,2WO_3$ (gef. 56% Na_2WO_4 und 44% WO_3; ber. 55.9 und 44.1). Unter 626° bestehen Gemische aus $Na_2O,2WO_3$ mit Na_2WO_4, und zwar zwischen 626° und 588° mit α-Na_2WO_4 [vgl. Boeke (S. 812)], zwischen 588° und 564° mit β-Na_2WO_4, unterhalb 564° mit γ-Na_2WO_4. Wird noch mehr WO_3 zugegeben, so fällt die Schmp.-Kurve von 731° sehr langsam bis zu einem neuen Eutektikum bei 723° und steigt dann wieder. Bei 761° ist vielleicht $Na_2O,5WO_3$ (ber. 24.06% Na_2WO_4) anzunehmen. N. Parravano (*Gazz. chim. ital.* **39** II, 55; *C.-B.* **1909** II, 1044). — Die Neutralisationskurve von $H_2W_4O_{13}$-Lsg. mit NaOH-Lsg. [Zahlen und Figur im Original] zeigt einen deutlichen Knick bei Zusatz von 2 Mol. NaOH zu 1 Mol. $H_2W_4O_{13}$, einen schwächeren bei Zusatz von mehr als 6 Mol. NaOH, wobei der Übergang in Na_2WO_4 eingetreten ist. A. Rosenheim u. F. Kohn (*Z. anorg. Chem.* **69**, (1911) 257).

A[2]. *Einzelne Verbindungen.* — Nun folgt a) auf S. 803, Z. 2 v. u.

c) $Na_2O,5WO_3$. — Gleich hier hinter ist auf S. 804 einzufügen. — [Vgl. unter A[1].]

d) $Na_2O,4WO_3$. β) *Mit 10 Mol. H_2O.* — Zu S. 805, Z. 4 von Darst. (1). — Man dampft in der Leere zur Sirupdicke ein und läßt im Exsikkator stehen. Beim Eindampfen in Schalen auf dem Wasserbad gelangt Staub in die Fl., wodurch die Verb. reduziert wird und einen bläulichen Schimmer erhält. J. Eltzbacher (*Beiträge zur Elektrochem. der Wolframate, Dissert., Berlin* **1899**, 11).

Zu S. 805, hinter Darst. (3) im Abschnitt β). — Durch Zusatz von frisch gefällter H_2WO_4 zu verd. sd. Na_2WO_4-Lsg. Man fällt eine wss. Lsg. von Na_2WO_4, $2H_2O$ mit $CaCl_2$, zers. den Nd. in der Hitze mit konz. HCl, wäscht die gelbe H_2WO_4 durch Dekantieren, löst eine neue Menge $Na_2WO_4,2H_2O$, etwa $^1/_3$ der vorher verwendeten, in der 30-fachen Menge W., trägt in die sd. Lsg. nach und nach H_2WO_4 ein, filtriert, konz. das Filtrat und überläßt der Kristallisation. Copaux.

Zu S. 805, Z. 14 von Abschnitt β). — Zuweilen sehr klare Kristalle von einer Seitenlänge bis 1 cm in einer Kristallisierschale von 3 cm Durchmesser. Flächen bald gekrümmt, bald korrodiert. G. Wyrouboff (*Bull. soc. franç. minér.* **15**, (1892) 82). Tetragonale Bipyramide o{111}, Rammelsberg (*Handb. krystall.-physik. Chem., Leipzig* **1881**, I, 579), Wyrouboff; Oktaeder. Soboleff. a : c = 1 : 0.9930. Wyrouboff. (111) : (1$\bar{1}$1) = 71°31′ bis 73°, Rammelsberg, 70°20′, Wyrouboff; (111) : (11$\bar{1}$) = 69°40′ bis 70°50′, Rammelsberg, 71°2′, Wyrouboff, 70°40′. Soboleff (ber. 70°54′). Positive ziemlich starke Doppelbrechung. Wyrouboff. Anfangs einfach brechend; dann entstehen Risse und anormale Doppelbrechung. Soboleff. [Vgl. a. P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 607).]

Zu S. 805, Z. 16 von Abschnitt β). — Verliert an der Luft leicht W. und wird trübe. Wyrouboff. Verwittert sehr leicht. Eltzbacher. [S. die Analysen.]

Zu S. 805, Z. 17 von Abschnitt β). — Enthält beim Erhitzen über 100° noch 3 Mol. H_2O und wird erst nach Verlust des H_2O unter Einbuße der Löslichkeit in W. zersetzt. Rosenheim u. Kohn.

Zu S. 805, Z. 20 von Abschnitt β). — Außerordentlich ll. in Wasser. Wyrouboff.

Zu S. 805, Ende des zweiten Absatzes. — Mol. Leitfähigkeit [Mittel aus je 4 Verss.] nach ELTZBACHER (*Dissert.*, 50):

v	16	32	64	128	256	512	1024	2048
n	21.26	23.52	25.19	26.25	29.13	31.46	34.37	36.28

$n_{1024} - n_{32} = 10.85$. ELTZBACHER. $\lambda_{1024} - \lambda_{32} = 38.4$. ROSENHEIM u. KOHN.

Zu S. 805, Ende von Abschnitt β). — Gef. bei zwei übereinstimmenden Verss. 15.04% H_2O (ber. 15.38). WYROUBOFF. — Gef. nach (1) 5.33 (5.31)% Na_2O, 79.27 (79.28) WO_3, 15.03 (14.80) H_2O, Summe 99.63 (99.39 [im Original 99.63 addiert]) (ber. 5.3, 79.3, 15.4). ELTZBACHER.

e) $Na_2O,3WO_3$. *Natriumtriwolframat.* α) *Wasserfrei.* — So lies im Anfang von e) auf S. 806 und füge dann an: — Die Schmelzkurve ergibt die Existenz nicht. PARRAVANO. [Vgl. auf S. 1423 unter A^1.]

β) *Mit 4 Mol. H_2O.* — Nun folgt Abschnitt e) von S. 806, in dem hinter *Natriumtriwolframat* einzufügen ist: — Ist ein Gemenge von Natriumpara- und -metawolframat. W. KANTSCHEFF (*II. Mendelejeff'scher Kongr.* **1911**; *Chem. Ztg.* **36**, (1912) 199).

i) $5Na_2O,12WO_3$ *oder* $3Na_2O,7WO_3$. *Natriumparawolframate.* — Gleich hier hinter ist auf S. 807 einzufügen. — Die wahre Formel ist vielleicht $3(3Na_2O,7WO_3)$. W. GIBBS (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **14**, 61; *Ber.* **10**, (1877) 1384).

γ) $5Na_2O.12WO_3,28H_2O$. — Zu S. 809, 11. Zeile vor den Analysentabellen. — Mol. Leitfähigkeit [Mittel aus je 4 Verss.] nach ELTZBACHER (*Dissert.*, 49):

v	40	80	160	320	640	1280	2560
n	32.64	36.66	43.12	51.24	58.24	64.41	72.36

$n_{1280} - n_{40} = 31.77$. ELTZBACHER.

Zu S. 810, Ende des ersten Absatzes. — Gef. nach Darst. (4) [KNORRE] 8.67 (8.63)% Na_2O, 77.30 (77.33) WO_3, 13.96 (14.00) H_2O, Summe 99.93 (99.96) (ber. 8.63, 77.35, 14.02). ELTZBACHER. — Aus Na_2WO_4 durch HCl [vgl. Darst. (9) auf S. 808] nach S. 1405 erhaltenes gab 8.59 (Mittel aus 8.59 und 8.60)% Na_2O, 77.72 (77.74, 77.70, 77.68, 77.74) WO_3, 13.75 (13.73, 13.77) H_2O (ber. 8.61, 77.38, 14.01). A. PINAGEL (*Beiträge z. Kenntnis der Wolframate u. Silicowolframate, Dissert., Bern* **1904**, 11).

l) $Na_2O,2WO_3$. *Natriumdiwolframat.* β) *Mit 6 Mol. H_2O.* — Gleich hier hinter ist auf S. 811 einzufügen. — Ist gewöhnliches Natriumparawolframat. KANTSCHEFF.

n) Na_2WO_4. α) *Wasserfrei.* — Zu S. 812, Z. 4 v. o. — Bildungswärme bei der Behandlung von W (aus WO_3 durch H) mit Na_2O_2 aus Na_2O, W und O = 291000 cal., aus Na_2O und WO_3 = 94700 cal. MIXTER (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **26**, 125; *C.-B.* **1908** II, 1670).

Zu S. 812, Z. 14 v. o. — F. 700°. Umwandlungstemp. 589° und 572°. H. S. VAN KLOOSTER (*Z. anorg. Chem.* **69**, (1910) 135; *C.-B.* **1911** I, 376).

Zu S. 812, Z. 5 v. u. im ersten Absatz. — HFl-Gas greift beim Erhitzen nur schwierig an; W geht nicht völlig fort. W. K. VAN HAAGEN u. E. F. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 1505).

β) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Zu S. 812, Z. 4 von Abschnitt n, β). — Das käufliche Salz wird durch fünf- bis sechsmaliges Umkristallisieren rein. [Analysen im Original.] ELTZBACHER (*Dissert.*, 8).

Zu S. 812, vor Z. 3 v. u. — Viel leichter l. in H_2O_2 als in W. Die Lsg. ist stark gelb und reagiert sauer. KELLNER (*Dissert.*, 27).

Zu S. 813, Ende von Abschnitt β):

	Berechnet	BOURION Gefunden	
Na_2O	18.78	18.84	18.91
WO_3	70.16		70.30

δ) *Allgemeines und wss. Lösungen.* — Zu S. 814, Ende des vorletzten Absatzes. — Überführungszahlen für Na 0.423, 0.449, 0.445; für WO_4 0.579, 0.558, 0.567. ELTZBACHER (*Dissert.*, 44). — Mol. Leitfähigkeit nach WALDEN (*Z. physik. Chem.* **1**, (1887) 529):

v	64	128	256	512	1024	2048
n	179.4	190.4	199.0	206.4	211.2	217.8;

nach ELTZBACHER (*Dissert.*, 49) [Mittel aus 4 Verss.]:

v	8	16	32	64	128	256	512	1024	2048
n	140.6	151.6	164.4	175.9	187.4	196.7	203.0	213.1	276.0

$n_{1024} - n_{32} = 48.7$. ELTZBACHER.

B. Natriumperwolframate. a) Na_2O,W_2O_7,xH_2O. — So lies auf S. 814 im letzten Absatz und füge dann an. — α) *Mit 2 Mol. H_2O.*

Zu S. 814, Z. 10 v. u. — Konnte nach den Vorschriften von PÉCHARD nicht erhalten werden. KELLNER (*Unterss. über Perwolframate, Dissert., Berlin* **1909**, 27).

β) *Mit 4 Mol. H_2O.* — Aus der sauren Lsg. von Natriumparawolframat in H_2O_2 durch Abstumpfen mit wenig Na_2WO_4, sodaß die Lsg. noch nicht alkal. reagiert. Gelingt nicht immer, da sich die Lsg. meist schon vor Abscheidung von β) zers. — Schöne Kristalle, anscheinend zum rhombischen System gehörig. Verwittert sehr schnell unter teilweisem Verlust des O. — L. in W. mit saurer Rk. Fest und in Lsg. leicht zers. KELLNER.

		KELLNER	
Na_2O	10.11		
WO_3	75.55	76.01	75.68
$O + H_2O$	14.34	14.51	
$Na_2O,2WO_3,O,4H_2O$	100.00		
O	2.61	2.53	2.6

b) $Na_2W_2O_8,6H_2O$. — Zu S. 815, Ende des ersten Absatzes von b). — Potential (gegen die n. KCl-HgCl-Elektrode) nach MAZZUCCHELLI u. BARBERO (*Atti dei Linc.* [5] **15**, (1906) II, 39):

	große Pt-Elektrode	kleine Pt-Elektrode	Au-Elektrode
nach 1 Stunde	—0.746	—0.729	0.699
nach 3 Stunden	—0.733	—0.736	0.687
nach 7 Stunden	—0.733	—0.730	0.699

D. Ammoniumnatriumwolframate. — Auf S. 818 ist vor dem letzten Absatz einzuschieben:

a[a]) $3(NH_4)_2O,2Na_2O,15WO_3,25H_2O$. — Bei freiwilliger Verdunstung der Mutterlauge von c[b]) über CaO. Man wäscht mit wenig k. W. und trocknet an der Luft. — Weiße perlmutterglänzende Blättchen. — Gef. 3.54% $(NH_4)_2O$, 2.71 Na_2O, 83.50 WO_3 (ber. 3.70, 2.94, 82.67). Wohl Mischkristalle. W. I. BARAGIOLA (*Über das Verhalten der norm. Na- u. K-Salze des W, Mo und V gegen Ammoniumchlorid, Dissert., Bern* **1902**, 9).

a[b]) $(NH_4)_2O,3Na_2O,16WO_3,38H_2O$. — Wohl isomorphe Mischung von $(NH_4)_2O$, $4WO_3,8H_2O$ und $3(Na_2O,4WO_3,10H_2O)$. — Man läßt überschüssiges $Na_2O,4WO_3,10H_2O$ mit $(NH_4)_2O,4WO_3,8H_2O$ zusammenkristallisieren. — Farblose vollkommen durchsichtige positiv einachsige Oktaeder mit ziemlich energischer Doppelbrechung. — Gef. 16.26% Glührückstand ($(NH_4)_2O + H_2O$), 79.91 WO_3 (ber. 16.53, 80.11). G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **15**, (1892) 85).

Auf S. 819 ist hinter dem Abschnitt c) einzufügen:

c[a]) $4(NH_4)_2O,2Na_2O,15WO_3,21H_2O$. — Man versetzt in h. gesättigter Lsg. 1 Mol. Na_2WO_4 mit 2 Mol. NH_4Cl, wobei sofort NH_3 entweicht, dampft so-

fort, ohne auf die Ausscheidung von c^b) Rücksicht zu nehmen, auf dem Wasserbade zur Trockne, nimmt mit W. auf, saugt vor der Pumpe ab, wäscht mit wenig k. W. und trocknet an der Luft. — Gleicht c^b). — Gef. 4.65 (4.91) $(NH_4)_2O$, 2.89 (2.56) Na_2O, 83.68 (83.78) WO_3 (ber. 4.96, 2.96, 83.06). Wohl Mischkristalle. Baragiola (*Dissert.*, 11).

c^b) $6(NH_4)_2O,2Na_2O,20WO_3,24H_2O$. — 1. Man versetzt in h. gesättigter Lsg. 1 Mol. Na_2WO_4 mit 2 Mol. NH_4Cl, wobei unter Entw. von NH_3 sofort Kristalle entstehen, erwärmt einige Zeit, ohne zu konzentrieren, auf dem sd. Wasserbade, saugt ab, wäscht mit wenig k. W. und trocknet an der Luft. — 2. Man trägt in der Siedhitze in die Lsg. von 4 Mol. NH_4Cl die von 1 Mol. Na_2WO_4 ein und verfährt im übrigen wie unter (1). — 3. Man verdunstet die Mutterlauge von (2) über CaO. — 4. Man krist. c^a) aus sd. W. um. — Weiße seidenglänzende kristallinische Blättchen. Aus sd. W. unzers. umkristallisierbar. [Analyse (5).] Mischkristalle oder als $O=W \begin{matrix} \equiv (O.WO_2.ONH_4)_3 \\ -O.WO_2.ONa \end{matrix}$ zu betrachten. Baragiola (*Dissert.*, 7 bis 12).

		Baragiola						
	nach	(1)			(2)		(3)	(4)	(5)
$(NH_4)_2O$	5.67	5.26	5.27	5.61	5.41	5.61	5.37	5.50
Na_2O	2.25	2.40	2.31	2.48		2.21	2.34	2.11
WO_3	84.24	84.41	84.28	84.22		83.87	84.13	84.30
H_2O	7.84							
$6(NH_4)_2O,2Na_2O,20WO_3,24H_2O$	100.00							

Auf S. 820 ist vor dem letzten Absatz einzufügen:

g^a) $4(NH_4)_2O,3Na_2O,16WO_3,18H_2O$. — Fiel zufällig aus, als der beim Erhitzen von gepulverter glasiger Phosphorsäure mit Glyzerin erhaltene Sirup nach mehrtägigem Stehen mit NH_3 neutralisiert und in eine h. Lsg. von Natriumparawolframat gegossen wurde. — Weiße fettglänzende Schuppen, sll. in h. Wasser. Gibbs (*Am. Chem. J.* **7**, (1885/86) 236); v. Knorre (*Ber.* **19**, (1886) 823). [S. a. bei $3(NH_4)_2O,2Na_2O,12WO_3,15H_2O$ (S. 819).]

			Gibbs
$4(NH_4)_2O$	208	4.69	4.64
$3Na_2O$	186	4.20	
$16WO_3$	3712	83.79	83.94
$18H_2O$	324	7.32	7.21
$4(NH_4)_2O,3Na_2O,16WO_3,18H_2O$	4430	100.00	

J. Wolfram, Natrium und Phosphor. J^2. *Natriumphosphorwolframate.*

a) *Von zweifelhafter Zusammensetzung.* — Zum zweiten Absatz auf S. 823. — Ein Gemisch von $2Na_2O,P_2O_5$ und $Na_2O,3WO_3$ entsteht, wenn eine k. Lsg. von Na_2WO_4 genau mit H_3PO_4 gesättigt wird. Findet aber die Einw. in der Wärme und bei Gegenwart eines kleinen Überschusses von H_3PO_4 statt, so erhält man die Scheibler'sche Phosphorwolframsäure. Lefort (*Compt. rend.* **92**, (1881) 1461).

Auf S. 827 ist vor J^3. einzufügen:

m) $5Na_2O,11H_2O,12WO_3,2P_2O_5,26(?)H_2O$. — Man löst $3Na_2O,7WO_3$, $16H_2O$ [S. 810] unter Zusatz des halben Gew. H_3PO_4 in sd. W. und läßt kurze Zeit stehen. — Triklin pinakoidale Prismen, a{100}, b{010}, μ{1$\bar{1}$0}, am Ende mit c{001} und ω(1$\bar{1}\bar{1}$). a : b : c = 0.8321 : 1 : 0.7030. α = 104°48′, β = 109°49′, γ = 97°42′. (100) : (010) = *83°21′; (100) : (001) = *73°55′; (010) : (001) = *74°45′; (1$\bar{1}$0) : (100) = *42°54′; (1$\bar{1}$0) : (001) = 66°1′; ($\bar{1}$11) : (010) = 73°22′; ($\bar{1}$11) : (001) = *56°55′; (1$\bar{1}\bar{1}$) : (1$\bar{1}$0) = 57°4′. Scheibler (*Ber.* **5**, (1872) 801). [Vgl. a. P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 870).]

K. Natriumborwolframate. — Auf S. 827 ist hinter K, a) einzufügen:

a[a]) $5Na_2O,24WO_3,B_2O_3,35H_2O$. — Wie das NH_4-Salz [S. 1415]. — Monoklin; $a:b:c = 0.461:1:0.569$. $\beta = 97°17'$. Kombination von m{110}, b{010}, q{011}, x{12$\bar{1}$}. (110) : (010) = *65°24'; (110) : (011) = *72°15'; ($\bar{1}$10) : (011) = *84°0'; (011) : (010) = 60°34'; (011) : ($\bar{1}$21) = 46°17'. Ebene der optischen Achsen senkrecht zu b; auf b beträgt die Auslöschungsschiefe 80° mit der Vertikalachse im stumpfen Winkel β. Luftbeständig. — Gef. 4.76% Na_2O, 1.06 B_2O_3, 9.62 H_2O (ber. 4.71, 1.06, 9.57). Copaux (*Ann. Chim. Phys.* [8] **17**, 217; *C.-B.* **1909** II, 338).

b) $2Na_2O,14WO_3,B_2O_3,29H_2O$. — Zu S. 827, Z. 8 von Abschnitt K, b). — Man muß mit sehr stark konz. HCl unter Eiskühlung arbeiten; sonst tritt Abscheidung von WO_3 ein. Auch im günstigsten Falle werden ganz geringe Mengen der Verb. erhalten. Man leitet in 170 g der sirupösen Lauge (D. 2.7), die durch Kochen von Natriumparawolframat mit $^3/_4$ T. Borsäure erhalten ist [vgl. S. 827], HCl bis zur Übersättigung unter Kühlung mit Eis und NaCl ein, trägt den beinahe zu einer festen M. erstarrten Brei in kleinen Anteilen unter stetem Rühren in 400 ccm sehr stark konz., mit Eis und NaCl gekühlte wss. HCl ein und läßt die milchig trübe Fl. stehen. Es scheiden sich hauptsächlich rhombische Tafeln ab, die offenbar einem andern Borwolframat angehören. Diese bilden sich neben WO_3-Hydrat auch beim Umkristallisieren. Ebenhusen (*Dissert.*, 40).

Zu S. 827, Ende des ersten Absatzes von Abschnitt K, b). — Die sirupöse Lsg. läßt sich bis D. 3.5 bringen. Diese Lsg. scheidet in mehreren Monaten im geschlossenen Gefäß nennenswerte Kristallmengen nicht aus, ist weingelb, bricht ähnlich wie CS_2 und reagiert stark sauer. Die verd. Lsg. wird beim Einleiten von H_2S sofort gelbbraun und bald, namentlich in der Wärme unter Trübung, schmutziggrau. Ebenhusen (*Dissert.*, 32).

L. Wolfram, Natrium und Kohlenstoff. — Auf S. 829 ist hinter Abschnitt b) einzufügen:

b[a]) *Natriumozowolframoxalat.* $Na_2C_2O_4,WO_4,5H_2O$. — Durch Behandeln von Na-Wolframat mit Oxalsäure und Zusatz von etwas überschüssigem H_2O_2 (1 Mol. zu 1 Mol. $Na_2C_2O_4$ und 1 Mol. WO_3) zu der Lsg. — Weiße Kriställchen. Mazzucchelli u. Inghilleri (*Atti dei Linc.* [5] **17** II, 30; *C.-B.* **1908** II, 931).

	Berechnet	Mazzucchelli u. Inghilleri Gefunden	
Na_2O	12.15	13.4	13.1
C_2O_4	18.64	22.55	22.56
WO_3	49.15	49.4	50.25
O	3.39	3.60	3.86

Auf S. 831 lies statt „M. Kalium, Natrium und Wolfram“:

M. Wolfram, Natrium und andere Alkalimetalle.

a) *Kaliumnatriumwolframate.* δ) $K_2WO_4,2Na_2WO_4,14H_2O$. — Zu S. 831, Z. 5 von Abschnitt M, a, δ). — Wasserhelle über 1 cm große Kristalle. H. Traube (*N. Jahrb. Miner.* **1894** I, 195).

Zu S. 831, Z. 8 von Abschnitt M, a, δ). — Verwittert ziemlich schnell an der Luft. Traube.

Auf S. 833 ist hinter dem ersten Absatz einzufügen:

f) *Lithiumnatriumwolframat.* $[Li_2WO_4,3H_2O],[3(Na_2WO_4,3H_2O)]$. — Man löst Na_2CO_3 und Li_2CO_3 im Mol.-Verhältnis 1 : 1 samt der zur B. normaler Salze nötigen Menge Wolframsäure in W. durch Erwärmen, dampft auf dem Wasserbade ein und läßt einige Wochen stehen. — Wasserhelle bis cm-große Kristalle. Ditrigonal bipyramidal. [Abbildungen im Original.] $a:c = 1:0.8947$; $\alpha = 100°34'$. r{100}, c{111}, o{11$\bar{1}$}, a{10$\bar{1}$}, x{51$\bar{3}$}. (100) : (010) = 77°57',

(100) : (11$\bar{1}$) = *51°13′, (100) : (111) = 45°56′, (11$\bar{1}$) : (1$\bar{1}$1) = 102°26′, (11$\bar{1}$) : (111) = 64°11′, (11$\bar{1}$) : (51$\bar{3}$) = 27°28′. Negativ doppelbrechend. [Vgl. a. P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 369).] — Gef. 1.93% Li_2O, 13.84 Na_2O, 67.86 WO_3, 15.92 H_2O (ber. 2.20, 13.69, 68.24, 15.87). Traube (*a. a. O.*, 190).

Wolfram und Baryum.

A. Baryumwolframate. b) $BaO,4WO_3,9$ oder $9^1/_2H_2O$. — Zu S. 833, Z. 6 v. u. — Die Kristallflächen sind meist wenig eben. Sehr schwach doppelbrechend. $2E = 27°$. G. Wyrouboff (*Bull. soc. franç. minér.* **15**, (1892) 77).

Zu S. 833, Z. 5 v. u. — Die Verb. mit $9^1/_2$ Mol. H_2O verliert, ohne daß sich das Aussehen der Kristalle ändert, an der Luft außerordentlich leicht $^1/_2$ Mol. H_2O, nach einigen Tagen unter Weißwerden $2^1/_2$ Mol., sodaß beim Glühen nur noch 7 Mol. (gef. 10.32%, ber. 10.35) entweichen. Wyrouboff.

Zu S. 833, Z. 2 v. u. — Die Verb. mit 9 Mol. H_2O enthält beim Erhitzen über 100° noch 3 Mol. H_2O und wird erst nach Verlust des H_2O unter Einbuße der Löslichkeit in W. zersetzt. A. Rosenheim u. F. Kohn (*Z. anorg. Chem.* **69**, 247; *C.-B.* **1911** I, 868). Die Verb. mit $9^1/_2$ Mol. H_2O hält bei 110° 1.5 Mol. H_2O fest, bleibt dann bis 150° gewichtskonstant, nimmt zwischen 200° und 250° wieder an Gew. ab und enthält dann noch 0.5 Mol. H_2O. H. Copaux (*Z. anorg. Chem.* **70**, 297; *C.-B.* **1911** I, 1543).

Zu S. 834, Ende von Abschnitt b). — Gef. 13.60% bis 13.75% H_2O (ber. 13.65). Scheibler u. Zettnow haben jedenfalls Kristalle untersucht, die einige Zeit an der Luft gelegen hatten. Man muß völlig klare Prodd. wählen, sie schnell abtrocknen und sofort wägen. Wyrouboff.

f) $BaWO_4$. α) *Wasserfrei.* — Zu S. 835, Darst. (2) im Abschnitt f, α). — Nimmt man überschüssiges NaCl (z. B. auf 1 T. Na_2WO_4 und $1^1/_2$ T. $BaCl_2$ 2 T. NaCl), so werden die Kristalle größer und regelmäßiger. Man schmilzt in einem Porzellantiegel, der unter Zwischenfütterung von MgO in einem hessischen Tiegel steht, läßt langsam erkalten und zieht die l. Chloride durch W. aus. L. Michel (*Bull. soc. franç. minér.* **2**, (1879) 142).

Zu S. 835, hinter Darst. (3) im Abschnitt f, α). — Über die Darst. vgl. a. Cossa (*Ricerche chim. e miner., Torino* **1881**, 287).

Auf S. 836 ist vor Abschnitt B. einzufügen:

g) *Baryumperwolframat.* $BaO,2WO_3,O,6H_2O$. — Eine Lsg. von K_2O, $2WO_3,4O,4H_2O$ in wenig H_2O_2 wird in überschüssige w. Lsg. von $Ba(NO_3)_2$ tropfenweise eingetragen. Der anfangs entstehende Nd. löst sich im überschüssigen $Ba(NO_3)_2$ wieder auf. Nach 1 Stunde fällt die Verb. aus. Noch später ausfallendes Salz ist nicht mehr homogen. Baryumparawolframat reagiert nicht mit H_2O_2. $Ba(NO_3)_2$ gibt mit Perwolframaten einen weißen Nd. — Weiß, kristallinisch. Unl. in W. Wird durch Säuren und Na_2CO_3 zers. B. Kellner (*Unterss. über Perwolframate, Dissert., Berlin* **1909**, 31).

		Kellner	
BaO	20.69		20.59
WO_3	62.57	63.02	62.6
$O + H_2O$	16.74	16.66	
$BaO,2WO_3,O,6H_2O$	100.00		
O	2.16	2.19	2.14

G. Baryumborwolframate. — Gleich hier hinter lies auf S. 839 [während die dort aufgeführten Verbb. a) und b) nun d) und e) werden]:

a) $5BaO,24WO_3,B_2O_3,54H_2O$. — Tetragonal. a : c = 1 : 1.077. Kombination von o{111} mit c{001} und a{100}. (001) : (111) = *56°43′; (100) : (111) = 53°48′; (1$\bar{1}$1) :

(111) = 72°28′. Optisch positiv, schwach zweiachsig. Anscheinend isomorph mit $BaO,4WO_3,9.5H_2O$, das rhombisch mit größter Annäherung an tetragonale Symmetrie krist. 100 T. W. von 12° lösen 50 T. der Verb. COPAUX (*Ann. Chim. Phys.* [8] **17**, 217; *C.-B.* **1909** II, 338).

b) $6BaO,24WO_3,B_2O_3,58H_2O$. — Aus der freien Säure [S. 1414] und einer zur Sättigung ungenügenden Menge Barytwasser. — Kristallmasse. Enthält wahrscheinlich Baryumwolframat. COPAUX.

a)		COPAUX		b)		COPAUX
BaO	10.39	10.53		BaO	10.77	11.54
WO_3	75.48	75.55		WO_3	76.17	75.34
B_2O_3	0.95	1.05		B_2O_3	0.82	0.85
H_2O	13.18	13.15	13.17	H_2O	12.24	12.32
$5BaO,24WO_3,B_2O_3,54H_2O$	100.00	100.28		$6BaO,24WO_3,B_2O_3,58H_2O$	100.00	100.05

c) $4BaO,19WO_3,B_2O_3,30H_2O$. — Man verd. 2 kg der sirupösen Lsg. (D. etwa 3) des Na-Salzes, die durch Kochen von Natriumparawolframat mit $^3/_4$ T. Borsäure erhalten und durch fraktionierte Kristallisation möglichst von Polyboraten befreit ist [vgl. Verb. K,b) auf S. 827], etwas mit W., versetzt so lange mit kalt gesättigter $BaCl_2$-Lsg., wie sich noch ein Nd. bildet (etwa 700 g $BaCl_2,2H_2O$), filtriert den äußerst fein pulvrigen Nd. ab, wäscht mehrmals mit eiskaltem W. energisch nach, trägt ihn noch feucht in verd. HCl (1100 g in 3420 g W., das mit 380 g HCl, D. 1.19, versetzt ist) ein, dampft die Lsg. bis zur staubigen Trockne ein, nimmt nach dem Verschwinden des HCl-Geruchs mit W. auf, filtriert von der ziemlich reichlich ausgeschiedenen Wolframsäure ab, dampft zur Kristallisation ein und krist. mehrfach aus W. um. — Wasserhelle diamantglänzende Kristalle. Das technische Prod. hat einen gelben bis grüngelben Stich infolge ungenügenden Auswaschens des Nd. K. EBENHUSEN (*Über Borwolframate, Dissert., Bern* **1905**, 37).

		EBENHUSEN				Mittel
BaO	10.90	10.84	10.80			10.82
WO_3	78.26	78.12	78.16			78.14
B_2O_3	1.24			1.26	1.25	1.26
H_2O	9.60	9.78	9.81			9.79
$4BaO,19WO_3,B_2O_3,30H_2O$	100.00					100.01

Ähnlich hat KLEIN die Verb. G,b) [S. 839] erhalten. EBENHUSEN.

Auf S. 840 lies im dritten Absatz:

H. Wolfram, Baryum und Kohlenstoff. a) *Baryumozowolframoxalat.* — Ließ sich nicht in reinem Zustande gewinnen. [Vgl. das NH_4-Salz (S. 1415).] MAZZUCCHELLI u. INGHILLERI (*Atti dei Linc.* [5] **17**, (1908) II, 30).

b) *Baryumwolframtartrat.* — [Nun folgt der Abschnitt H. von S. 840).]

Wolfram und Strontium.

A. *Strontiumwolframate.* a) $SrO,4WO_3,8H_2O$. *Strontiummetawolframat.* — Zu S. 842, Abschnitt A, α). — Hinter „SCHEIBLER“ ist einzufügen: G. WYROUBOFF. — $2E = 93°40'$. Schwach doppelbrechend. Dispersion sehr stark, $\rho < \nu$. Verliert an der Luft sehr schnell W. (sodaß nach einige Stunden langem Liegen 11.51 statt 12.24% erhalten werden), bleibt aber dabei glänzend und ziemlich durchsichtig. Außerordentlich l. in Wasser. — Gef. (bei 2 gut übereinstimmenden Verss.) 12.15% H_2O (ber. 12.24). G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **15**, (1892) 69).

e) $SrWO_4$. *Normales Strontiumwolframat.* — Zu S. 843, Darst. (2) im Abschnitt e). — Man verfährt wie beim $BaWO_4$ [S. 1428]. MICHEL.

Auf S. 843 ist vor Abschnitt B. einzufügen:

f) *Strontiumperwolframat.* $SrO,2WO_3,O,6H_2O$. — Eine Lsg. von K_2O, $2WO_3,4O,4H_2O$ in wenig H_2O_2 wird mit etwas überschüssiger Lsg. von $Sr(NO_3)_2$ versetzt und 2 bis 3 Stunden bei etwa 50° eingeengt. — Ölige farblose Fl., die auch nach mehreren Tagen nicht erstarrt, es sei denn unter Verlust von Sauerstoff. KELLNER (*Dissert.*, 33).

			KELLNER
SrO	14.98		14.72
WO_3	67.08	66.99	67.3
$O + H_2O$	17.94	17.69	
$SrO,2WO_3,O,6H_2O$	100.00		
O	2.31	2.23	2.28

Wolfram und Calcium.

A. *Calciumwolframate.* a) $CaO,4WO_3,10H_2O$. *Calciummetawolframat.* — Zu S. 845, Abschnitt A, a). — Man sättigt Metawolframsäure mit $CaCO_3$, dampft die Fl. bis fast zur Sirupkonsistenz auf dem Wasserbade ein und kristallisiert über H_2SO_4. — Farblose sehr schöne Kristalle, vollkommen durchsichtig, wenn die Fl. kein $CaSO_4$ enthält. Triklin pinakoidal, vom Ansehen tetragonaler Bipyramiden. $a : b : c = 1.007 : 1 : 1.3694$. $\alpha = 91°2'$, $\beta = 93°$, $\gamma = 90°16'$. o{111}, p{1$\bar{1}$1}, ω{11$\bar{1}$}, π{1$\bar{1}\bar{1}$}, mit Abstumpfung der Ecken durch a{100}, b{010}, c{001}. Meist Zwillinge nach c. (100) : (010) = 89°41', (100) : (001) = *87°0', (010) : (001) = 88°58', (111) : (010) = *51°6', (111) : (1$\bar{1}$1) = *76°40', (11$\bar{1}$) : (010) = 50°29', ($\bar{1}$11) : (010) = 50°3', (111) : (001) = *60°22', (1$\bar{1}$1) : (001) = *61°30', ($\bar{1}$11) : (001) = 63°37', (1$\bar{1}$1) : ($\bar{1}\bar{1}$1) = 79°28', (1$\bar{1}$1) : (1$\bar{1}\bar{1}$) = 54°53', ($\underline{111}$) : (11$\bar{1}$) = 4°9'. Messungen annähernd. Schwache negative Doppelbrechung. $2E = 115°$. Starke, deutlich geneigte Dispersion, $\rho > v$. [Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 609).] Luftbeständig. Verliert bei 105° 7 Mol. H_2O (gef. 10.83%, ber. 10.82), beim Glühen 10 Mol. (gef. 15.43%, ber. 15.46). G. WYROUBOFF (*a. a. O.*, 88).

e) $CaWO_4$. *Normales Calciumwolframat.* — Zu S. 846, hinter Darst. (2) im Abschnitt e). — 2[a]) Man mischt die Lsg. von 10 g $CaCl_2$ (wasserfrei) in 3 l W. mit 1 ccm konz. HCl, erhitzt im Kolben im Wasserbade und tropft sehr langsam eine Lsg. von 3.5 g krist. gewöhnlichem Natriumwolframat zu. Allmählich setzen sich auf den Kolbenwandungen Kristalle an, die aber für kristallographische Bestt. zu klein sind. Durch Verwendung von mehr HCl werden die Kristalle größer, färben sich aber während des Vers. intensiv gelb. Nur einmal veränderten sie sich in der 10 ccm HCl enthaltenden Fl. wenig und konnten mkr. geprüft werden. A. DE SCHULTEN (*Bull. soc. franç. minér.* **26**, (1903) 112). — 2[b]. Man löst aus Wolframit hergestellte Wolframsäure in NH_3, filtriert vom Rückstand (Metawolframate und etwas SiO_2) ab, fällt die fast neutralisierte Lsg. mit $CaCl_2$-Lsg., bis sich kein Nd. mehr bildet, säuert ganz schwach an, nutscht ab und wäscht aus. L. WEISS mit A. MARTIN (*Z. anorg. Chem.* **65**, (1910) 314).

Zu S. 846, nach Darst. (3) im Abschnitt e). — 3[a]. Man verfährt wie bei $BaWO_4$ [S. 1428]. L. MICHEL.

Zu S. 846, Z. 7 v. u. im vorletzten Absatz. — Nach (2[a]) farblose quadratische Pyramiden, von etwa 0.06 mm Durchmesser, zuweilen nach p{001} abgeplattet. Optisch einachsig. $D.^{15}$ 5.542. DE SCHULTEN. Nach (2[b]) rein weißes fein körniges Pulver. WEISS mit MARTIN.

Zu S. 846, Z. 3 v. u. im vorletzten Absatz. — Leuchtet unter dem Einfluß von Röntgen- und Ra-Strahlen. [Einzelheiten im Original.] K. Endell (*Sprechsaal* **44**, 185; *C.-B.* **1911** I, 1456).

Zu S. 846, Z. 7 v. u. — Am Scheelit wird sehr leicht Kathodolumineszenz erregt. A. Pochettino (*Atti dei Linc. Rend.* [5] **13**, (1904) I, 301; *Z. Kryst.* **42**, (1907) 59).

Auf S. 847 ist hinter dem ersten Absatz einzufügen:

Nach (2a) gef. 19.28% CaO, 80.05 WO_3, Summe 99.33 (ber. 19.44, 80.56). De Schulten. — Analyse von Scheelit: F. Bourion (*Ann. Chim. Phys.* [8] **21**, (1910) 107).

f) *Calciumperwolframat.* $3CaO,6WO_3,8O,8H_2O$. — Zu einer Lsg. von Natriumparawolframat und normalem Natriumwolframat, die Na_2O und WO_3 im Verhältnis 1 : 2 enthält, wird in der Wärme konz. $Ca(NO_3)_2$-Lsg. gegeben. Nach einigen Stunden fällt die Verb. aus. Ca-Salze liefern keinen Nd. mit Perwolframaten. Calciumparawolframat ist ll. in H_2O_2. Die Lsg. gibt eine amorphe M., nicht Verb. f). — Feiner weißer Nd. L. in W. mit schwach saurer Reaktion. Kellner (*Dissert.*, 34).

		Kellner	
CaO	9.17	8.95	
WO_3	76.02	75.68	75.91
$O + H_2O$	14.81		14.98
$3CaO,6WO_3,8O,8H_2O$	100.00		
O	6.97	7.03	7.1

D. *Calciumborwolframate.* — Gleich hier hinter lies auf S. 847 [die dort stehende Verb. wird b)]:

a) $5CaO,24WO_3,B_2O_3,44H_2O$. — Durch Sättigen der freien Säure mit einem Überschuß von $CaCO_3$ und Konzentrieren der Fl. — Triklin. a : b : c = 1.357 : 1 : 1.524; α = 82°20′; β = 101°42′; γ = 94°44′. (001) : (1̄01) = *54°18′; (001) : (100) = *78°50′; (1̄01) : (01̄1) = *65°10′; (11̄0) : (01̄1) = 42°12′; (001) : (01̄1) = *50°53′; (110) : (1̄10) = 73°17′; (100) : (110) = 51°23′; (001) : (1̄10) = 76°36′; (11̄0) : (100) = 55°20′; (110) : (1̄12) = 55°12′; (1̄10) : (101) = 55°36′; (001) : (1̄12) = 48°12′. Sll. in W. — Gef. 4.25% CaO, 11.94 H_2O (ber. 4.17, 11.80). Copaux.

Auf S. 847 ist vor dem letzten Absatz einzufügen:

Da. *Calcium, Wolfram und Kohlenstoff.* a) *Calciumwolframoxalat.* — Aus einer gesättigten Lsg. von Kaliumwolframoxalat durch $CaCl_2$. — Weißer flockiger Nd. Mazzucchelli u. Inghilleri (*Atti dei Linc.* [5] **17** II, 30; *C.-B.* **1908** II, 931).

b) *Calciumozowolframoxalat.* CaC_2O_4,WO_4,H_2O. — Aus a) durch Verrühren mit wenig W. bei Ggw. von etwas überschüssigem H_2O_2 und Fällen mit A. — Gef. 14.5% CaO, 21.9 C_2O_4, 60.0 WO_3, 4.07 O (ber. 14.2, 22.3, 58.9, 4.06). Mazzucchelli u. Inghilleri.

Wolfram und Magnesium.

A. *Magnesiumwolframate.* a) $MgO,4WO_3,8H_2O$. *Magnesiummetawolframat.* — Im letzten Abschnitt auf S. 848 ist entsprechend einzufügen. — Darst. wie Scheibler auch G. Wyrouboff (*Bull. soc. franç. minér.* **15**, (1892) 71). — Große sehr klare Tafeln mit verhältnismäßig gut spiegelnden Flächen. Monoklin prismatisch. a : b : c = 0.6763 : 1 : 0.7792; β = 106°43′. Tafeln nach c{011}, verlängert nach der a-Achse, mit b{010}, q{011}, m{110}, a{100}, letzteres immer gekrümmt und wie schiefrig. (110) : (010) = *57°4′, (011) : (010) = *53°16′, (110) : (001) = 76°2′, (011) : (110) = 58°45′, (011) : (1̄10) = *82°26′. Isomorph mit dem Zink- und Nickelmetawolframat.

Positiv doppelbrechend. $2V = 77°50'$; $\beta = 1.74$. Schwache Dispersion, $\rho < \nu$. Luftbeständig. Verliert bei 105° 2 Mol. H_2O (gef. 3.85%, ber. 4.00), beim Glühen 8 Mol. (gef. 12.88%, ber. 12.95). L. in etwa 0.3 T. W., etwas weniger l. als Zink- und Nickelmetawolframat. WYROUBOFF.

e) $MgWO_4$. *Normales Magnesiumwolframat.* α) *Wasserfrei.* — Zu S. 849, Z. 2 von Abschnitt e,α). — Man verwendet, wie bei $BaWO_4$ [s. S. 1428], NaCl im Überschuß. L. MICHEL (*Bull. soc. franç. minér.* **2**, (1879) 142).

Auf S. 850 ist vor Abschnitt B. einzufügen:

f) *Magnesiumperwolframat.* $2MgO,4WO_3,6O,9H_2O$. — 60 g Magnesiumparawolframat (gewonnen durch Umsetzung von Natriumparawolframat mit $MgSO_4$) werden in 160 bis 180 g 20%ig. H_2O_2 bei mäßiger Wärme gelöst. Ausscheidung über Nacht. Ausbeute sehr gering, etwa 3 bis 4 g. Magnesiumparawolframat reagiert mit H_2O_2 leichter als das Calciumsalz. Bei Umsetzung von $MgSO_4$ mit Parawolframaten fällt f) wegen der leichten Löslichkeit nicht aus. — Weiße Kriställchen vom Aussehen des Ammoniummagnesiumphosphats. Ll. in W. Rk. schwach sauer. KELLNER (*Dissert.*, 35).

		KELLNER	
MgO	6.37		
WO_3	73.25	73.42	73.15
$O + H_2O$	20.38		20.71
$2MgO,4WO_3,6O,9H_2O$	100.00		
O	7.58	7.7	7.59

E. *Magnesiumborwolframate.* — Gleich hier hinter lies auf Z. 1 von S. 850 [die dort stehende Verb. wird b)]:

a) $5MgO,24WO_3,B_2O_3,42H_2O$. — Krist. schlecht in der Kälte, etwas besser gegen 40°, aber auch dann nur in mangelhaft ausgebildeten Kristallen. Luftbeständig, doppelbrechend. Sll. — Gef. 2.98% MgO, 1.05 B_2O_3, 11.47 H_2O (ber. 3.06, 1.06, 11.46). COPAUX.

Wolfram und Beryllium.

Hier hinter lies auf S. 851:

A. *Berylliummetawolframat.* — [Nun folgen Z. 3 bis Z. 1 v. u. auf S. 851.]

B. $xBeO,yBe(NO_3)_2,zBeWO_4$. — Beim Vermischen einer Lsg. von Natriumwolframat mit $Be(NO_3)_2$ fällt ein komplexes Salz mehr oder weniger basischen Charakters. — Ll. in Säuren. — Gef. 24.61% BeO, 57.26 WO_3. TANATAR u. KUROWSKI (*J. russ. phys. Ges.* **41**, 813; *C.-B.* **1909** II, 1839).

C. $xBeO,yBeCl_2,zBeWO_4$. — Beim Vermischen einer Lsg. von Natriumwolframat mit $BeCl_2$ fällt ein Salz von mehr oder weniger basischem Charakter. — Unl. in W. und organischen Mitteln, wl. in Säuren. — Gef. 14.55% BeO, 79.30 WO_3. TANATAR u. KUROWSKI.

Wolfram und Aluminium.

A. *Wolframaluminium.* — Gleich hier hinter lies auf S. 852:

a) *Allgemeines und Verschiedenes.* — Ein Gemenge von fast reiner, zuvor sorgfältigst getrockneter Wolframsäure (mit ungefähr 2% SiO_2 und Spuren von Fe) und Al wird mit einer Zündmasse aus 80% BaO_2 und 20% Al zur Rk. gebracht. Die Entflammungsgrenze hat ein Gemisch, das theoretisch zu

WAl_6 führt. Wendet man Mengen, die zu WAl bis WAl_5 führen müßten, an, so erhält man sehr reichliche lamellenförmige, mit dünner Schicht Al bedeckte, sehr matt scheinende Kristalle, die immer zwischen dem König und dem Korund besonders an der Peripherie liegen. Die Kristalle, die der Formel WAl_4 entsprechen, sind mit den von Wöhler [S. 852] dargestellten identisch. Wendet man WAl und W_5Al entsprechende Mengen an, so erhält man nadlige, sehr leicht brennbare, im allgemeinen reine Kristalle WAl_3, die an der Oberfläche des Königs prächtige Haufen bilden, aber niemals in reichlicher Menge. Die Metallkönige enthalten im allgemeinen sehr wenig freies Al. — Verwendet man WO_2 (durch Einw. von H auf WO_3), so erhält man herabgedrückte Entflammungsgrenze, weniger große Verluste, besser ausgebildete Könige, aber viel seltener B. von Kristallen. Die sehr heftige Rk. bei Anwendung von Thermit-Al in Pulverform lieferte kein Ergebnis. L. Guillet (*Bull. soc. d'encourag.* **101**, (1902) 222, 228).

Von O bei gewöhnlicher Temp. und unter Rotglut nicht angreifbar; bei Rotglut schnelle B. von WO_3, blauem Oxyd und Al_2O_3. Cl greift bei gewöhnlicher Temp. nicht an; bei ungefähr 300° bilden sich $AlCl_3$ und WCl_6, die sich verflüchtigen. Sd. W. wirkt langsam ein, wobei sich die Kristalle mit dünner Oxydschicht bedecken, die vor weiterer Veränderung schützt. H_2SO_4 greift sehr langsam an. Ebenso verhält sich HCl, außer gegen WAl_4, das sich beim Aufkochen lebhaft löst. Konz. sd. HNO_3 reagiert langsam, aber WO_3 wird durch das Al zu blauem Oxyd reduziert. Schließlich vollständige Oxydation und B. von WO_3. KOH zers. nicht in der Kälte, aber in der Wärme, desto schneller, je größer der Gehalt an Al ist. Guillet (*a. a. O.*, 231). [Im übrigen vgl. bei den einzelnen Verbb.]

Partinium, das (besonders in Frankreich) beim Automobilbau verwendet wird, ist eine in Colorado erzeugte W-Al-Legierung. L. Weiss (*Z. anorg. Chem.* **65**, (1910) 283); nach *Bull. Colorado School Mines*, Januar **1906**.

b) W_2Al. — Aus einem Gemenge von 2385 g WO_3 und 615 g Al (entsprechend W_5Al). — Schwärzlich kristallinisches Kristallpulver. $D.^{20}$ 12.75 (ber. (D.w = 18.7) 13.06). Königswasser greift nicht an. [Wegen der übrigen Eigenschaften siehe a).] — Gef. 93.65, 93.93, 93.43% W (ber. 93.16). Guillet (*a. a. O.*, 230).

c) WAl_3. — [Vgl. a. unter a).] — Aus einem Gemenge von 2385 g WO_3 und 624 g Al (entsprechend W_4Al). — Wenig reichliche Kristalle; gestreifte, anscheinend quadratische Prismen. $D.^{20}$ 6.31 (ber. 6.38 (D.w = 18.7)). Königswasser zersetzt langsam. — Gef. 69.85 bzw. 70.32% W (ber. 69.44). Guillet.

d) WAl_4. — Zum ersten Absatz auf S. 852. — [Vgl. a. unter a).] — Aus einem Gemenge von 1764 g WO_3 und 1.236 g Al (entsprechend WAl_4). Mit verd. HCl gewaschen. — Reichliche Kristalle, lamellenförmig, manchmal bis 3 cm im Quadrat; häufig mit einer dünnen Schicht Al bedeckt, die sehr leicht durch sehr verd. HCl entfernbar ist. $D.^{20}$ 5.56 (ber. 5.62 (D.w = 18.7)). Königswasser zers. sehr schnell. Guillet.

Auf S. 852 lies nach Abschnitt A.:

B. *Wolfram, Aluminium und Sauerstoff.* B^1. *Aluminicowolframsäure.* — Konnte in Lsg. durch Zers. des Mercurosalzes mit weniger als der erforderlichen Menge HCl und Abfiltrieren von HgCl und überschüssigem komplexen Mercurosalz erhalten werden. — Beim Verdampfen der Lsg. tritt auch bei Zimmer-Temp. Zers. ein. Reagiert gegen Methylorange sauer, verdrängt CO_2 aus Bikarbonat-Lsg. und gibt mit 50%ig. oder stärkerem A. eine beim Stehen durch teilweise Reduktion des WO_3 sich blau färbende

Lsg. Durch Einführung von Pentoxyden können komplexe Verbb. erhalten werden. Daniels (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 1846; *C.-B.* **1909** I, 631).

B². *Aluminiumwolframate.* — [Nun folgt der Abschnitt B. von S. 852.]

Auf S. 853 lies hinter Abschnitt C.:

D. *Ammoniumaluminicophosphorwolframat.* $9(NH_4)_2O,2Al_2O_3,9WO_3,4P_2O_5,13H_2O$. — Aus der Lsg. B¹) durch konz. Orthophosphorsäure-Lsg. oder durch überschüssiges NH_3 enthaltende Ammoniumphosphat-Lsg. Kann durch Lösen in viel W. gereinigt werden. — Etwas leichter l. in h. als in k. W. Nach der Entfernung aus der Mutterlauge schwierig, aber vollständig l., erst beim Kochen in mehr W. als für eine gesättigte Lsg. erforderlich ist. Daniels.

			Daniels	
$9(NH_4)_2O$	468	13.14	13.30	13.24
$2Al_2O_3$	204	5.72	5.58	5.62
$9WO_3$	2088	58.62		
$4P_2O_5$	568	15.95	15.66	15.73
$13H_2O$	234	6.57	6.39	
$9(NH_4)_2O,2Al_2O_3,9WO_3,4P_2O_5,13H_2O$	3562	100.00		

E. *Aluminiumborwolframat.* — [Nun folgt Abschnitt D. von S. 853.]

F. *Wolfram, Aluminium und Baryum.* a) *Baryumaluminicowolframat.* $8BaO,Al_2O_3,9WO_3,7H_2O$. — Wird durch $BaCl_2$ aus der Lsg. von D.) gefällt. Die $BaCl_2$-Lsg. darf nicht mehr als eine Spur HCl enthalten. — Weißes Pulver. So wl., daß das Filtrat davon durch H_2SO_4 nicht mehr gefällt wird. Nach dem Trocknen unl. in Säuren. Beim Kochen (10 bis 15 Min.) mit konz. HCl, HNO_3 oder Königswasser etwas zersetzt. Daniels.

		Daniels	
BaO	34.64	34.80	34.76
Al_2O_3	2.89	2.82	2.73
WO_3	58.87		
H_2O	3.56	3.61	
$8BaO,Al_2O_3,9WO_3,7H_2O$	99.96		

Die Mutterlauge enthält wahrscheinlich ein oder mehrere andere Aluminicophosphorwolframate, doch konnte beim Eindampfen keine Verb. von bestimmter Zus. erhalten werden. Daniels.

b) *Baryumaluminicophosphorwolframat.* $4BaO,2Al_2O_3,9WO_3,4P_2O_5,3H_2O$. — Aus D.) durch Zusatz von überschüssiger $BaCl_2$-Lsg., Waschen mit $(NH_4)Cl$ zur Entfernung von basischen Ba-Salzen und mit W. — Weißes Pulver. Swl. in W., ll. in sehr verd. HCl und HNO_3. Daniels.

				Daniels		
4BaO	564	16.02	16.28	15.98	15.90	
$2Al_2O$	204	5.86		5.79	5.93	
$9WO_3$	2088	60.56				
$4P_2O_5$	568	16.03		15.91	15.88	
$3H_2O$	54	1.55				1.67
$4BaO,2Al_2O_3,9WO_3,4P_2O_5,3H_2O$	3478	100.02				

Wolfram und Silicium.

I. Wolframsilicide. — Gleich hier hinter lies auf S. 853, Z. 6 v. u.:

A. *Allgemeines.* a) *Darstellung.* — 1. Im elektrischen Ofen sind wegen der Flüchtigkeit des W und des WO_3 eisenfreie Verbb. nicht zu erhalten. Man muß also in Ggw. von etwas Fe arbeiten. Auch die Darst. eisenhaltiger Prodd. ist sehr

schwierig, da die reichen Fe-W-Legierungen im Lichtbogen flüchtig sind. Eine kleine Menge Fe kann aus dem Endprod. leicht entfernt werden, weil die Eisensilicide l. in HFl sind, die Wolframsilicide nicht. R. Frilley (*Rev. Mét.* 8, (1911) 502). — 2. Man reduziert SiO_2 durch C auf einem Bade von Wolfram. Das Verf. ist praktisch. Man muß aber im Anfange sehr schnell und bei niedriger Spannung arbeiten, indem man den Kohlentiegel sofort hoch mit dem Gemenge von SiO_2 und C anfüllt. Dann steigert man die Spannung allmählich auf die zur Reduktion nötige von 35 bis 40 Volt. a) Aus 1000 T. SiO_2, 500 C, 200 W wurde erhalten ein Prod. mit 57.60% W, 38.38 Si, 9.02 Si; auch eins mit 61% Si; b) aus 800 T. SiO_2, 320 C, 200 W ein Prod. mit 57.22% W, 33.64 Si, 8.44 Fe; c) aus 800 T. SiO_2, 400 C, 200 W ein Prod. mit 71.00% W, 18.64 Si, 9.80 Fe. (Durch Schmelzen dieser vier Legierungen miteinander sind die Prodd. mit den weiter unten angegebenen Eigenschaften gewonnen worden.) Frilley. — 3. Man schm. W mit 92%ig. Siliciumeisen. 1000 T. des ersteren und 600 des letzteren lieferten ein Prod. mit 66.10% W, 20.50 Si, 12.90 Fe. Das Verf. ist schwierig, wenn man Verluste an W vermeiden will. Man muß unter einer dicken Decke von $CaSiO_3$ o. ä. arbeiten. Frilley. — 4. Man reduziert WO_3 im elektrischen Ofen durch Aluminiumsilicid (mit 94% Si). So lassen sich, allerdings unter ziemlich beträchtlichem Verlust an W, Prodd. erhalten, die durch Waschen mit HCl, Na_2CO_3 und HFl bestimmte Verbb. liefern. Der kleine metallisch glänzende König hatte 68.20% W, 11.18 Si, 18.25 Al, 1.15 Fe. Frilley. — 5. Erhitzen von WO_3 mit C in Ggw. eines Gemenges von SiO_2 und C lieferte unter Verflüchtigung des WO_3 nur ein wenig Siliciumeisen. Frilley. — 6. Erhitzen von WO_3 (500 T.) mit SiC (250 T.) im elektrischen Ofen führt nicht zum Ziel. Man erhält ein Magma aus außerordentlich harten, sehr glänzenden, irisierenden Teilchen. Erhitzt man ein Gemenge aus 1 Mol. WO_3, 1 Mol. SiC (99.2%ig) und 1 At. Kohle (94%ig) mit einem Gemenge von CaO und MgO (1 T. auf 285.5 T.), so entwickelt sich bei 1060° reichlich CO. Bei 1650° behalten die Kügelchen 15 Min. ihre Form, fritten, werden innen schwarz, außen durch oberflächliche Oxydation verschiedenfarbig, von Goldgelb zu Grün zu Blau. Anfang der B. eines Silicids zeigt sich nicht. L. Baraduc-Muller (*Rev. Mét.* 7, (1910) 761).

b) *Eigenschaften.* — Die Prodd. mit 5% bis 10% Si sind gelblich, matt, sehr schwer schmelzbar; die mit 10% bis 20% stahlgrau, sehr hart, sodaß sie leicht Glas und Achat ritzen, unter dem Hammer leicht spaltbar und zu zerkleinern; die mit 20% bis 40% glänzend, leicht in dünne schöne Lamellen spaltbar, viel leichter schmelzbar; die mit 40% bis 60% körnig und von bläulichem Farbenton; die mit mehr als 60% vom Aussehen des geschm. Wolframs. — An der Luft oxydieren sich oberflächlich, mehr in der Hitze die Prodd. mit 0 bis 18% Si, während die reicheren bei 1200° keine Spur von Oxydation zeigen. Cl greift bei Rotglut an. Br und J scheinen bei 500° nicht einzuwirken. Schm. Alkalihydroxyde und -karbonate greifen die Prodd. mit weniger als 18% Si sehr langsam an; letztere die Prodd. mit mehr als 35% Si ziemlich leicht. Ein Gemenge von Alkalikarbonaten und KNO_3 wirkt auf die Prodd. mit 18% bis 35% Si schwer und nur teilweise. Schm. Na_2O_2 greift an. HNO_3, H_2SO_4 und HCl reagieren nicht. Königswasser nur auf die Prodd. mit weniger als 18% Si, und zwar unvollständig. HFl greift nur sehr oberflächlich an, löst aber leicht im Gemenge mit HNO_3 unter B. von Wolframsäure. Frilley (*a. a. O.*, 504).

B. *Einzelne Verbindungen.* a) *Allgemeines.* — Die Kurve der spez. Geww. [diese, die der umgekehrten Werte der Dichten und der Mol.-Vol. im Original; die absol. Werte der Dichten sind, da die Prodd. Fe enthalten, ohne besonderes Interesse] zeigt zwei Knickpunkte in der Nähe von 19% und 31% Si, die den Verbb. W_2Si_3 und WSi_3 (ber. 18.80 und 31.34% Si) entsprechen, und einen Punkt bei etwa 23% Si, für den die Kurve und die Hyperbole parallel sind; er deutet auf die Verb. WSi_2 (ber. 23.25% Si). Das Diagramm der umgekehrten Werte der spez. Geww. hat drei den Verbb. W_2Si_3, WSi_2 und WSi_3 zukommende Winkelpunkte.

Auf dem Diagramm der Mol.-Vol. erscheint der W_2Si_3 entsprechende Knickpunkt nicht. FRILLEY (*a. a. O.*, 505).

b) W_2Si_3. — So lies auf S. 853 unter A., Z. 5 v. u.; und ergänze zu Z. 1 v. u. — Aus dem nach (2) unter A,a) erhaltenen Prod. mit 75.46% W, 10.10 Si und 13.52 Fe (D. 13.35) durch Behandeln mit HCl und dann mit sd. Königswasser. FRILLEY (*a. a. O.*, 509).

c) WSi_2. — So lies auf S. 854 unter B., und ergänze zu Z. 11 in diesem Abschnitt. — Kann aus den nach A,a) erhaltenen Prodd. nicht isoliert werden. FRILLEY.

d) WSi_3. — Man behandelt das nach (2) unter A,a) erhaltene Prod. mit 51.60% W, 38.38 Si und 9.02 Fe nach dem Zerstoßen und Durchsieben durch ein Sieb Nr. 100 mit konz. HFl zur Entfernung des Eisensilicids, mit konz. h. NaOH-Lsg. zum Lösen des graphitischen Si und mit verd. HFl zur Entfernung des SiO_2, das sich beim vorhergehenden Angriff gebildet haben kann. — Weiße glänzende kleine Kristalle. Cl greift bei Rotglut an, schm. NaOH langsam, das schm. Gemisch der Alkalikarbonate leicht, das Gemenge von HNO_3 und HFl heftig. HNO_3, H_2SO_4, HFl, HCl wirken nicht ein. FRILLEY.

		FRILLEY	
W	68.66	67.09	68.10
Si	31.34	33.81	31.98
(Fe		0.95	0.50)
WSi_3	100.00	101.85	100.58

II. Silicowolframsäuren. A. $SiO_2,12WO_3,24H_2O$. *Bzw.* $4H_2O,SiO_2,12WO_3$, $20H_2O$. — Zu S. 855, Ende des ersten Absatzes. — Statt „*C.-B.* **1908** II, 1372" lies „*C.-B.* **1908** I, 1372".

Zu S. 855, Z. 15 im zweiten Absatz. — Cl, das SCl_2-Dämpfe mit sich führt, entfernt bei 150° bis 280° (zuletzt 5 Min. in Cl auf 550° bis 600° erhitzt) W völlig. F. BOURION (*Ann. Chim. Phys.* [8] **21**, (1910) 92).

Zu S. 855, Ende von Abschnitt A. — Gef. in der nach COPAUX bereiteten und geglühten Verb., also in $SiO_2,12WO_2$: 2.00, 2.01, 2.14, 2.16, 2.16% SiO_2 (ber. 2.11), 97.57 WO_3 (bei der dritten Analyse) (ber. 97.88). BOURION.

B. $SiO_2,12WO_3,26$ *und* $33H_2O$. *Bzw.* $4H_2O,SiO_2,12WO_3,22$ *und* $29H_2O$. — So lies im letzten Absatz auf S. 855 und dann hinter „*Kieselwolframsäure*" weiter:

a) *Allgemeines und Säure mit verschiedenem Gehalt an H_2O.* — Hierzu c) von S. 857. [a) auf S. 855 wird b), b) auf S. 856 c).] — Ist achtbasisch, MARIGNAC, A. ROSENHEIM (*Z. Elektrochem.* **17**, (1911) 696), vierbasisch [vgl. weiter unten]. G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **19**, (1896) 226). — Man löst Natriumwolframat des Handels in der drei- bis vierfachen Menge w. W., filtriert, fügt nach und nach unter Rühren HNO_3 hinzu, bis der Nd., der sich jedesmal bildet, sich nur noch schwierig löst, trägt in kleinen Mengen nach und nach frisch bereitete (aus Na_2SiO_3-Lsg. und HNO_3 in der Kälte) gelatinöse Kieselsäure ein (wenn die Fl., in der sie schwimmt, nicht zu sauer ist, mit dieser, sonst nach Dekantieren und Aufgießen von W.), erhitzt ein bis zwei Stunden unter Ersatz des verdampfenden W., bis eine Probe durch überschüssige HCl oder HNO_3 nicht mehr gefällt wird (zu starkes und zu langes Erhitzen gibt Beimengung der Verb. C. [S. 858]), wobei man durch Zusatz von etwas HNO_3 die Fl. schwach sauer hält, filtriert von überschüssiger Kieselsäure ab, verdünnt mit W., fällt mit überschüssiger konz. und w. Lsg. von $HgNO_3$ (in der Wärme wird

der hellgelbe Nd. dicht und setzt sich sofort ab; $HgNO_3$ muß frei von $Hg(NO_3)_2$ sein, weil bei Ggw. des ll. Mercurisilicowolframats sich der Nd. schlecht absetzt), wäscht den Nd. durch Dekantieren, zers. ihn in der Wärme durch HCl (bis die gelbe Farbe völlig verschwunden ist), filtriert und verdampft im Wasserbade zur Trockne. Hat man einen zu großen Überschuß von HCl genommen, so bildet sich etwas Wolframsäure, die beim Lösen von B, b) mit durch das Filter geht. In diesem Falle läßt man die Lsg. mehrere Tage stehen und dekantiert. — Die beiden letzten Mol. H_2O (etwa 1%) entweichen erst bei 370°, worauf sofort Zers. in WO_3 und SiO_2 erfolgt, während bis 370° die Verb. alle ihre Eigenschaften bewahrt. Also ist die Säure vierbasisch. [Vgl. a. S. 857.] — H_2SO_4 zers. erst bei längerem Kochen teilweise. Sehr viel HCl zers. ein wenig. Die Verb. zers. leicht Nitrate und Chloride. Wird, wie die Wolframsäure, durch leicht oxydable Körper reduziert, sodaß die Salze der niederen Oxyde des Fe, Cu, U usw. nicht existieren. Die Fl. wird ohne Abscheidung von SiO_2 violett, beim Verdunsten an der Luft allmählich farblos unter B. der Salze der höheren Oxyde. WYROUBOFF.

b) *Mit 26 Mol. H_2O. Bzw.* $H_4SiW_{12}O_{40},24H_2O$. — [b) statt a) auf S. 855.] — Zu S. 855, Z. 5 v. u. — 3. Man löst den wie vorher erhaltenen Abdampfrückstand in W. und kristallisiert über 40°. WYROUBOFF (*a. a. O.*, 231). — 4. Besser versetzt man mit HCl oder HNO_3 und kristallisiert bei gewöhnlicher Temp. WYROUBOFF.

Zu S. 855, Z. 3 v. u. — Dieselbe Kombination wie S. 855, aber mit vorherrschendem c{111}. Zwillinge nach r{100}. Ziemlich stark (negativ) doppelbrechend. Chemisch und physikalisch isomorph mit den Erdalkalisilicowolframaten (auch Li) mit 24 Mol. H_2O. WYROUBOFF.

c) *Mit 33 Mol. H_2O. Bzw.* $H_4SiW_{12}O_{40},31H_2O$. — [c) statt b) auf S. 856.] — Zu S. 856, Z. 6 v. u. — 5. Man löst den wie vorher erhaltenen Abdampfrückstand in W. und kristallisiert bei gewöhnlicher Temp. WYROUBOFF (*a. a. O.*, 230).

Zu S. 856, Z. 3 v. u. — Außerordentlich wenig (positiv) doppelbrechend. WYROUBOFF.

d) *Salze.* — Zu S. 857, Anfang dieses Abschnitts. — Die Säure B.) bildet Salze mit allen ein-, zwei- und dreiwertigen Metallen, während die Oxyde RO_2 Verbb. $RO_2,12WO_3,2H_2O$ geben. WYROUBOFF (*a. a. O.*, 230).

Zu S. 857, Z. 6 v. u. — Zers. nur die Karbonate der Alkalien (in der Hitze selbst, wenn die achtbasische Sättigung überschritten ist, wobei die Silicowolframsäure teilweise zers. und saure Wolframate gebildet werden), der Erdalkalien und des Mg. In letzterem Falle (und bei anderen Metallen der Mg-Reihe) kommt man nur bis zu $2R^{II}O,SiO_2,12WO_3,2H_2O$, selbst wenn man $Mg(OH)_2$ in der Hitze verwendet. — Die neutralen oder sauren Salze [nach der Bezeichnung im Hauptteil sind beide Arten sauer] kristallisieren mit seltenen Ausnahmen leicht und sind außerordentlich l. in Wasser. Die basischen Salze kristallisieren nicht oder geben (wie die des K und Na) ein Magma von unbestimmbaren Kristallen. Sie sind wl. oder unl. mit Ausnahme der des Li, Ca, Mg und der aller dreiwertigen Metalle. WYROUBOFF (*a. a. O.*, 228, 230).

Zu S. 857, Z. 2 v. u. — Die Silicowolframate der Sesquioxyde verlieren bei 105° 22 Mol. H_2O (bezogen auf 1 Mol. $SiO_2,12WO_3$). Bei andern hat der Verlust an W. bei 105° keine Bedeutung, ist vielleicht auch eine ständige Funktion der Temp. Alle werden bei Dunkelrotglut wasserfrei. WYROUBOFF (*a. a. O.*, 235).

Zu S. 858, Ende des ersten Absatzes. — In der Lsg. fällt NH_3 nicht die Salze des Al, Cr und Fe, Oxalsäure nur sehr unvollkommen die des Y und Ce,

H_2SO_4 selbst in großem Überschuß die des Ba nicht vollständig. $HgNO_3$, das möglichst neutral ist, fällt in verd. (1 g Silicowolframat in 50 ccm W.) k. Lsg. die Silicowolframsäure vollständig, wenn man sofort filtriert. Bei höherer Temp., größerer Konz. und längerer Einw. der Fl. auf den Nd. bildet sich immer mehr l. Mercurisilicowolframat. Wyrouboff (*a. a. O.*, 232). — Außerordentlich l. in A. und in Ae. zu sehr beständigen und im allgemeinen gut kristallisierten Verbb., die nähere Unters. verdienen. Wyrouboff (*a. a. O.*, 230). — Die einwertigen Metalle geben Salze mit höchstens 20 Mol. H_2O, die in keiner Hinsicht isomorph sind (K, Rb, Tl oder Na und Ag liefern Salze, die durchaus verschieden hydratisiert sind und in ihren ganzen physikalischen und chemischen Eigenschaften voneinander abweichen), und deren Löslichkeit mit dem Wachsen des At.-Gew. des Metalls sehr schnell abnimmt. Wyrouboff (*a. a. O.*, 238). — Die Salze der zweiwertigen Metalle und des Li haben höchstens 29 Mol. H_2O. In der Gruppe der Erdalkalimetalle (und des Li) sind geometrisch und optisch untereinander isomorph die Salze mit 24 Mol. H_2O beim Ba, Li und Ca einerseits, die mit 16 Mol. H_2O beim Ba und Sr andrerseits. Das Salz des Ca mit höchstem Gehalt an H_2O ist unähnlich dem entsprechenden des Sr: ersteres ist pseudorhomboedrisch, außerordentlich wenig doppelbrechend und positiv; letzteres rhomboedrisch, mit mittlerer und negativer Doppelbrechung. Die beiden Salzen stellen die Verbindungsglieder zur Gruppe der Salze des Ce und des Mg dar. Wyrouboff (*a. a. O.*, 257). Ce, La und Di [die Wyrouboff als zweiwertig ansieht] geben in Form ihrer Oxyde oder Karbonate mit Silicowolframsäure nur normale Salze, basische (fast unl. gelatinöse Ndd.) indirekt durch doppelte Umsetzung mit dem basischen Natriumsilicowolframat. Gut kristallisierte saure Salze entstehen bei Ggw. von überschüssiger HNO_3. Die normalen Salze kristallisieren mit 27 Mol. H_2O in optisch positiven Pseudorhomboedern, die identisch mit denen des Calciummetawolframats sind, aber mit viel weniger hervortretender Pseudosymmetrie und viel beständigerer wirklicher Symmetrie, bei niederer Temp. noch in rhomboedrischer Form, aber deutlich monoklin. Das normale Thorisilicowolframat [Th von Wyrouboff als zweiwertig angesehen] schließt sich, wie die Salze der Ce- und Y-Gruppe, durch das Ca-Salz an die Salze der alkalischen Erden an, während die drei Familien sich durch die Verschiedenheiten der sauren Silicowolframate unterscheiden; ist pseudosymmetrisch (wie die Silicowolframate des Ca und der Cermetalle), während kein anderes Silicowolframat diesen Charakter hat. Wyrouboff (*a. a. O.*, 281). Die Metalle der Mg-Gruppe (Mg, Mn, Ni, Co, Cu, Zn, Cd) unterscheiden sich von denen des Ce und Y dadurch, daß sie keine sauren Salze $H_2O,3RO,2(SiO_2,12WO_3),xH_2O$ geben, von denen der Erdalkalimetalle dadurch, daß sie normale Salze mit 27 Mol. H_2O in optisch negativen rhomboedrischen Kristallen haben (charakteristisch!), während sie sich an letztere dadurch anschließen, daß diese Hydrate geometrisch und optisch isomorph mit $2SrO,SiO_2,12WO_3,27H_2O$ sind. Außer den Verbb. mit 27 Mol. H_2O existieren, außer bei Cu und besonders bei Cd, solche mit 18 Mol. H_2O, deren schöne Kristalle sich durch Beständigkeit auszeichnen. Das niedere Hydrat beim Cu hat 16 Mol. H_2O und kommt in der Form sehr nahe dem $2SrO,SiO_2,12WO_3,17H_2O$; das beim Cd hat 23 Mol. H_2O, aber eine ganz andere Form (obgleich es auch triklin ist) wie das entsprechende Sr-Salz. Cd gibt auch ein weniger gesättigtes Salz als das zweibasische. Die normalen Salze des Zn und des Cu weisen bei niederer Temp. Hydrate mit 29 Mol. H_2O auf, die für die Salze der dreiwertigen Metalle charakteristisch sind. Alle Metalle der Mg-Gruppe, mit Ausnahme des Mg, geben unl. basische Silicowolframate. Wyrouboff (*a. a. O.*, 305). — Die Silicowolframate der dreiwertigen Metalle unterscheiden sich von denen der zweiwertigen hauptsächlich durch den Hydratationsgrad der

normalen Salze. Bei gewöhnlicher Temp. erhält man kubische Salze mit 31 Mol. H_2O (bezogen auf 1 Mol. $SiO_2,12WO_3$), bei 30° bis 35° Salze mit 29 Mol. H_2O von derselben kristallinischen Form wie die Salze der Mg-Gruppe mit 27 Mol. H_2O (die Ausnahme beim Fe ist vielleicht nur auf die Schwierigkeit der Darst. zurückzuführen), bei noch höherer Temp. oder besser bei Ggw. von HNO_3 monokline Salze mit 20 Mol. H_2O. Alle geben außerordentlich ll. unkristallisierbare basische Salze durch Lösen des Oxyds im wss. normalen Salz. Alle liefern mit NH_3 (beim Al-Salz schon von MARIGNAC beobachtet) einen Nd., ll. in NH_3 zu einem kristallisierbaren Doppelsalz. Bei keiner Menge HNO_3 und bei keiner Kristallisations-Temp. erhält man saure Salze. Be gibt statt des Salzes mit 20 Mol. H_2O eins mit 15 Mol. H_2O von ganz anderer Form. WYROUBOFF (*a. a. O.*, 329).

Am Schlusse von S. 858 ist anzufügen:

D. $SiO_2,9WO_3,xH_2O$(?). — Konnte aus der Verb. B.) [S. 855] nicht erhalten werden. A. PINAGEL (*Beiträge z. Kenntnis der Wolframate u. Silicowolframate, Dissert., Bern* **1904**, 39).

II^a. Siliciumwolframnitrid. — Erhitzt man ein Gemenge von 10 g W-Pulver und 1.6 g Si-Pulver in N im elektrischen Ofen nach und nach auf 1550°, so werden von 1200° bis 1350° allmählich 4 ccm N aufgenommen, bis 1480° noch 1 ccm, bis 1520° weiter 4 ccm, zusammen also 9 ccm. Man erhält eine geschm. kristallinische einheitliche Masse. [Tabelle und Kurve im Original.] C. EICHEL (*Über das Verhalten des N gegen Silicide, Dissert., Dresden* (*Weida i. Th.*) **1909**, 39).

III. Silicowolframate. A. *Ammoniumsilicowolframate.* a) *Salze von SiO_2, $12WO_3$,$24H_2O$.* — Zu S. 859, Z. 2 v. o.; vor α) einfügen. — α^0) *Allgemeines.* — G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **19**, (1896) 239) betrachtet Verb. α) als normal, Verb. β), der er 15 Mol. H_2O zuschreibt, als basisch; ein saures Salz [seiner Bezeichnung] gibt es nach ihm nicht.

Auf S. 860 ist vor dem Abschnitt B. einzufügen:

A^a. *Silicowolframate organischer Basen.* — Des Conicins, Sparteins und Atropins. M. JAVILLIER (*Bull. sci. pharmacol.* **17**, 315; *C.-B.* **1910** II, 885). [Über die anderen Alkaloide siehe im zweiten Absatz auf S. 858, in dem noch nachzutragen ist: BERTRAND (*Bull. soc. chim.* [3] **21**, 434; *C.-B.* **1899** I, 1225)].

B. *Kaliumsilicowolframate.* b) *Salze von SiO_2,$12WO_3$,$33H_2O$.* α) *Saure.* — Zu S. 861 ist vor α^1) einzufügen. — α^0) $xK_2O,H_2O,SiO_2,12WO_3,H_2O$(?). — Eine dem Na-Salz F, b^1, α) analoge Verb. kann nicht erhalten werden. WYROUBOFF (*a. a. O.*, 252).

α^1) $3K_2O,5H_2O,2(SiO_2,12WO_3),25H_2O$. [Von WYROUBOFF $3K_2O,H_2O,2(SiO_2,12WO_3),29H_2O$ geschrieben.] — Zu S. 861, Z. 6 von Abschnitt B, b, α^1). — Darst. (2) muß heißen: Man setzt zur Lsg. von α^3) H_2SO_4 und verdunstet gegen 30° bis 40°. Ist die Menge der H_2SO_4 zu groß, so fällt ein kristallinisches Pulver. WYROUBOFF.

Zu S. 861, Z. 7 von Abschnitt B, b, α^1). — Monokline, zuweilen ziemlich große, sehr trübe, am häufigsten ganz undurchsichtige Kristalle. WYROUBOFF.

Zu S. 861, Z. 12 von Abschnitt B, b, α^1). — Ebene der optischen Achsen senkrecht zu b{010}. Die erste Mittellinie bildet einen Winkel von 34° mit der c-Achse im spitzen Winkel β. $2E = 61°36'$. Ziemlich starke Dispersion, $\rho > \nu$. WYROUBOFF.

α^2) $2K_2O,2H_2O,SiO_2,12WO_3,13H_2O$. [Nach WYROUBOFF $2K_2O,SiO_2,12WO_3,15H_2O$.] — Zu S. 861, Z. 2, Abschnitt B, b, α^2). — Vor „über" ist einzufügen: „der Verb. α^3)", hinter „HNO_3": „(z. B. ein Drittel des Vol. der Lsg.)." — Die Kristalle haben oft über 2 cm Seitenlänge. WYROUBOFF (*a. a. O.*, 250).

Zu S. 861, Z. 6 des Abschnitts B, b, α^2). — Ebene der optischen Achsen parallel b{010}. Eine negative (wahrscheinlich die zweite) Mittellinie bildet mit der c-Achse im spitzen Winkel β einen Winkel von 5°50'; $2H = 120°$. Dispersion sehr schwach. WYROUBOFF.

Zu S. 861, vorletzte Z. von Abschnitt B, b, α^2). — Verliert bei 105° 12 Mol. H_2O (gef. 6.31 bzw. 6.65%, ber. 6.52). Die entwässerte Verb. löst sich unverändert in Wasser. WYROUBOFF.

			WYROUBOFF	
K_2O	5.68	5.87	5.71	
$SiO_2.12WO_3$	85.92	85.87	85.84	
H_2O	8.40			8.49
$2K_2O,SiO_2,12WO_3,15H_2O$	100.00			

α^3) $K_2O,2H_2O,SiO_2,12WO_3,16H_2O$. [Nach WYROUBOFF $2K_2O,SiO_2,12WO_3,18H_2O$.] — Zu S. 861, Z. 2 von Abschnitt B, b, α^3). — 2. Kristallisiert bei jeder Temp. — Zuweilen ziemlich große Kristalle. WYROUBOFF (*a. a. O.*, 249).

Zu S. 861, letzte Zeile. — Verliert an der Luft 12 Mol. H_2O (gef. 6.08%, ber. 6.13), wird bei 105° wasserfrei; die wasserfreie Verb. löst sich wieder unverändert in W. L. bei 20° in mehr als dem dreifachen Gewicht Wasser. WYROUBOFF.

β) *Normales.* [Nach WYROUBOFF *basisches.*] $4K_2O,SiO_2,12WO_3,14H_2O$. [Nach WYROUBOFF $2K_2O,2(K_2O,H_2O),SiO_2,12WO_3,12H_2O$.] — Zu S. 862, Z. 7 von Abschnitt B, b, β). — Durch Verdunsten oder Abkühlen immer undeutliche Kristalle. WYROUBOFF (*a. a. O.*, 248).

c) *Salze von $SiO_2,12WO_3,33H_2O$ und $SiO_2,10WO_3,7H_2O$.* β) *Normales.* $4K_2O,SiO_2,11WO_3,xH_2O$. β^1) *Mit 13 Mol. H_2O.* — Die Angaben im letzten Absatz auf S. 862 sind folgendermaßen zu ergänzen. — Man suspendiert $3K_2O,7WO_3$, $8H_2O$ in W., leitet Dampf ein, gibt, gleichgültig, ob Lsg. eingetreten ist oder nicht, allmählich Kieselsäuregallerte zu, bis HCl keinen Nd. mehr erzeugt, filtriert von überschüssiger Kieselsäure ab, dampft zur Kristallisation, ohne durch HCl neutral zu halten, filtriert von Kieselsäure ab, läßt bei 20° stehen, befreit von ausgeschiedenem $3K_2O,7WO_3,8H_2O$, dampft weiter ein, filtriert, befreit von einer harten kristallinischen an der Gefäßwand sitzenden, ein Gemenge darstellenden Kruste und dampft nochmals ein. Jetzt krist. die Verb. Der folgende Anschuß ist ein Gemenge von Kalium- und Natriumsilicowolframat, der durch Umkristallisieren die Verb. β^1) liefert; ein fünfter wieder ein Gemenge. A. PINAGEL (*Beiträge z. Kenntnis der Wolframate u. Silicowolframate, Dissert., Bern* **1904**, 30).

Zu S. 863, Ende des ersten Absatzes. — Die angegebenen Zahlen sind das Mittel aus 11.59 und 11.62, 1.84 und 1.77, 79.04 und 79.29, 7.39 und 7.24. PINAGEL.

C. *Rubidiumsilicowolframate.* — Der Abschnitt auf S. 863 ist folgendermaßen anzuordnen:

a) *Sauer.* α) $Rb_2O,H_2O,SiO_2,12WO_3,5H_2O$. — Man behandelt β) mit HNO_3 und wäscht durch Dekantieren zunächst mit W., dem etwas HNO_3 zugefügt ist, dann mit reinem. Wie β) unfiltrierbar, setzt sich aber etwas besser ab und kann leichter gewaschen werden. — Sehr ähnlich der Verb. β). Ohne jede Kristallisation. Verliert bei 105° 5 Mol. H_2O (gef. 2.89%, ber. 2.86). — Gef. 6.07% Rb_2O, 90.51 ($SiO_2,12WO_3$), 3.58 H_2O, Summe 100.16 (ber. 5.95, 90.61, 3.44). G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **19**, (1896) 254).

β) $3Rb_2O,H_2O,2(SiO_2,12WO_3),22H_2O$. — 1. Man sättigt 1 Mol. Kieselwolframsäure mit 2 Mol. Rb_2CO_3, läßt den weißen gelatinösen Nd. sich absetzen (dauert lange), wäscht durch Dekantieren und trocknet an der Luft. — 2. Man ersetzt Rb_2CO_3 durch $RbNO_3$, dampft auf dem Wasserbade zur Vertreibung des N_2O_5 ein und nimmt mit W. auf. — Weißes außerordentlich feines Pulver ohne Anzeichen von Kristallisation. Verliert bei 105° 15 Mol. H_2O (gef. 4.17%, ber. 4.05). — Gef. 8.52 Rb_2O, 85.27 (SiO_2,WO_3), 6.31 H_2O, Summe 100.10 (ber. 8.40, 85.38, 6.22). WYROUBOFF.

b) *Normal.* $4Rb_2O,SiO_2,12WO_3$. — Hierher Abschnitt C. von S. 863.

c) *Basisch.* — Die Mutterlauge von a, β) enthält ein nicht kristallisierbares basisches Salz, das nicht rein erhalten werden kann. WYROUBOFF.

E. *Lithiumsilicowolframate.* — Oben auf S. 864 ist folgendermaßen zu ergänzen und umzuändern:

a) $Li_2O,SiO_2,12WO_3,24H_2O$. — Verb. b, β) krist. mit $SiO_2,12WO_3,24H_2O$ in allen Verhältnissen. Ein Gemisch aus 20 g der Verb. b, β) und 10 g $SiO_2,12WO_3,24H_2O$ gibt Kristalle von a). — Gef. 1.38% Li_2O, 85.46 ($SiO_2,12WO_3$) (ber. 1.38, 85.39). WYROUBOFF (*a. a. O.*, 262).

b) $2Li_2O,SiO_2,12WO_3,xH_2O$. α) *Mit 14 Mol. H_2O.* — Verliert bei 105° 8 Mol. H_2O (gef. 4.49%, ber. 4.56). — Gef. 1.69% Li_2O, 90.04 ($SiO_2,12WO_3$), 8.13 H_2O, Summe 99.82. WYROUBOFF (*a. a. O.*, 264).

β) *Mit 24 Mol. H_2O.* — Immer aus wss. Lsg., bei welcher Temp. man auch abdunstet. — Verliert bei 105° 19 Mol. H_2O (gef. 10.12%, ber. 10.25). Außerordentlich ll., sodaß es erst aus fast sirupöser Fl. kristallisiert. — Gef. 1.88% Li_2O, 84.88 ($SiO_2,12WO_3$), 13.00 H_2O, Summe 99.76 (ber. 1.80, 85.25, 12.95). WYROUBOFF (*a. a. O.*, 262).

c) *Basisch* [oder wohl *normal*, P.]. — Durch Zusatz von Li_2CO_3 zum normalen [sollte nicht b) gemeint sein? P.] Salz. Läßt sich von der zähen Mutterlauge nicht befreien. — Kristallinisch. Außerordentlich ll. WYROUBOFF.

F. *Natriumsilicowolframate.* — Gleich hier hinter ist auf S. 864 vor a) einzufügen:

a⁰) *Allgemeines.* — Na_2WO_4 und Na_2SiO_3 mischen sich in fl. (und krist.) Zustand unterhalb 1100° nicht oder nur sehr wenig. H. S. VAN KLOOSTER (*Z. anorg. Chem.* **69**, (1910) 135; *C.-B.* **1911 I**, 376).

b) *Salze von $SiO_2,12WO_3,33H_2O$.* b¹) *Saure.* α) $Na_2O,3H_2O,SiO_2,12WO_3,14H_2O$. — Zu S. 864, Z. 1 von Abschnitt F, b¹, α). — Von WYROUBOFF (*a. a. O.*, 245) $Na_2O,H_2O,SiO_2,12WO_3,16H_2O$ geschrieben.

Zu S. 864, Z. 4 v. u. — Die Messungen von MARIGNAC stimmen schlecht mit der Berechnung. Kristallform sehr ähnlich β) [S. 865]. Aber optische Eigenschaften sehr verschieden. Ebene der optischen Achsen senkrecht zur b-Achse; die erste Mittellinie bildet einen Winkel von 4°16′ mit der c-Achse im spitzen Winkel β. Ziemlich starke Dispersion, $2H\alpha = 54°$. Bemerkenswert deutlich gekreuzte und geneigte Dispersion. Ziemlich starke Doppelbrechung. WYROUBOFF.

β) $2Na_2O,2H_2O,SiO_2,12WO_3,xH_2O$. β¹) *$x = 11$ Mol. H_2O.* [Nach WYROUBOFF $2Na_2O,SiO_212WO_3,13H_2O$; β²) und β³) entsprechend.] — Auf S. 865 muß es auf Z. 1 u. 2 von Abschnitt F, b¹, β¹) heißen. — Krist. über 40° oder bei niedriger Temp. bei Ggw. von HNO_3 oder HCl. — An der Luft sehr beständig, wenn die Temp. nicht zu hoch ist. WYROUBOFF (*a. a. O.*, 244).

Zu S. 865, Z. 7 von Abschnitt F, b¹, β¹). — Die erste Mittellinie bildet mit den Normalen auf c{001}, a{100} und b{010} die Winkel 2°44′, 91° und 82°, $2H = 94°$, Dispersion schwach. Doppelbrechung ziemlich stark. WYROUBOFF. [Vgl. a. oben die Verb. b¹, α).]

β²) *$x = 12$ Mol. H_2O.* — Zu S. 865, Z. 2 von Abschnitt F, b¹, β²). — Wird nur selten allein erhalten, weil es nur in sehr engen Temp.-Grenzen beständig ist, gewöhnlich zusammen mit β¹) und β³). — Kristalle ziemlich durchsichtig, aber mit wenig spiegelnden Flächen. WYROUBOFF (*a. a. O.*, 212).

Zu S. 865, letzte Zeile von Abschnitt F, b¹, β²). — Ebene der optischen Achsen genau senkrecht zu a{100}, gegen die c-Achse um 57° geneigt. Die erste Mittellinie ist um 24° gegen die Normale zu a{100} gegen die Kante [100 : 101] hin geneigt. $2E = 80°$. Dispersion schwach, $\rho > v$. Ziemlich starke Doppelbrechung. — Verliert bei 105° 9 Mol. H_2O

(gef. 5.02%, ber. 5.03). Die entwässerte Verb. löst sich in W. ohne Rückstand. — Gef. 3.82% Na_2O, 88.15 (SiO_2,12WO_3), 7.82 H_2O, Summe 99.79 (ber. 3.85, 88.32, 7.83). WYROUBOFF.

β^3) $x = 18$ *Mol.* H_2O. — Zu S. 865, Z. 1 von Abschnitt F, b^1, β^3). — Kristallisiert bei gewöhnlicher Temp. aus. WYROUBOFF (*a. a. O.*, 239).

Zu S. 865, Z. 4 von Abschnitt F, b^1, β^3). — Hinter „auflösen" ist „MARIGNAC" einzuschieben; ferner: Läßt man die Lsg. verdunsten, so erhält man immer die I-Modifikation. Kühlt man eine stark konz. Lsg. ab, so erscheinen nach I ziemlich unbeständige Kristalle der II-Form; sie verschwinden schnell unter B. von β^1). WYROUBOFF. [Der Satz „Beide verwandeln sich rasch in β^1)" auf S. 865 ist zu streichen.]

Zu S. 865, Z. 9 von Abschnitt F, b^1, β^3). — Bei der I-Form ist die Ebene der optischen Achsen senkrecht zur b-Achse und die erste Mittellinie zu c{001}, sodaß die Form rhombisch erscheint. $2H = 54^0$. Dispersion ziemlich beträchtlich, $\rho < \nu$; geneigte Dispersion schwach, aber deutlich merklich, Doppelbrechung ziemlich stark. WYROUBOFF.

Zu S. 865, Z. 12 von Abschnitt F, b^1, β^3). — Die Kristalle der II-Form sind immer wenig durchsichtig. WYROUBOFF.

c) *Natriumnitrat mit saurem Natriumsilicowolframat.* [Nach WYROUBOFF *mit normalem Natriumsilicowolframat.*] $4NaNO_3$,3($2Na_2O$,$2H_2O$,SiO_2,12WO_3,13H_2O). [Nach WYROUBOFF: $4NaNO_3$,3($2Na_2O$,SiO_2,12WO_3),45H_2O]. — Auf S. 866 ist Z. 4 von Abschnitt c) folgendermaßen zu ändern. — 2. Man fügt zur Lsg. von b^1,β) $NaNO_3$ und etwas HNO_3 und verdunstet gegen 20^0. — 3. Man behandelt b^1,α) mit HNO_3 und verdunstet bei gewöhnlicher Temp. — Sehr große, an der Luft sehr gut haltbare Kristalle. WYROUBOFF (*a. a. O.*, 246.)

Zu S. 866, Z. 10 von Abschnitt c). — Achsenebene nahezu senkrecht zur b-Achse, erste Mittellinie fast normal zu c{001}. $2E = 66^0 20'$. Dispersion schwach, $\rho > \nu$. Doppelbrechung ziemlich stark. WYROUBOFF.

G. *Baryumsilicowolframate.* b) *Salze von* SiO_2,*12*WO_3,*33*H_2O. 2BaO, $2H_2O$,SiO_2,12WO_3,xH_2O. — Zu S. 867, Abschnitt b); hinter der Formel einzufügen. — G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **19**, (1896) 277) bezeichnet die Verbb. b) als normale Salze. Ein saures existiert nach ihm nicht. — Die folgenden Ergänzungen sind sinngemäß einzufügen.

α) $x = 14$ *Mol.* H_2O. — Darst. auch durch Abkühlen einer stark konz. Lsg. — $\rho < \nu$. Verliert bei 105^0 8 Mol. H_2O (4.19%). WYROUBOFF (*a. a. O.*, 278).

β) $x = 22$ *Mol.* H_2O. — Durch Verdunsten unter 30^0 oder durch Abkühlen einer nicht zu stark konz. Lsg. — Die Kristalle haben dieselbe Form wie die der Säure SiO_2,12WO_3,24H_2O (nach WYROUBOFF $2H_2O$,SiO_2,12WO_3,24H_2O) und wie die von $2Li_2O$,SiO_2,12WO_3,24H_2O und von 2CaO,SiO_2,12WO_3,24H_2O. Verliert bei 105^0 16 Mol. H_2O (8.04%). Löst sich bei 15^0 in dem vierfachen Gew. Wasser. WYROUBOFF. L. in k. W. (1 : 0.7 T.). H. COPAUX (*Bull. soc. franç. minér.* **29**, (1906) 80).

c) 4BaO,SiO_2,10WO_3,22H_2O. — Auf S. 867 an den entsprechenden Stellen von Abschnitt c) einzufügen. — Die Verb. wird von WYROUBOFF als basische bezeichnet. — Fällt man l. basisches Natriumsilicowolframat mit einem Ba-Salz, so wird sofort ein weißer schwerer nicht kristallinischer Nd. mit 4BaO erhalten. WYROUBOFF (*a. a. O.*, 277).

d) *Saures Kaliumbaryumsilicowolframat.* K_2O,BaO,SiO_2,12WO_3,17H_2O. — Abschnitt d) auf S. 867 unten und S. 868 oben ist an den entsprechenden Stellen folgendermaßen zu ergänzen. — Durch freiwillige Verdunstung der Lsg. gleicher Mol. der Komponenten. Abkühlen der h. Lsg. gibt b,β). — Sehr klare Kristalle. Luftbeständig; nach längerer Zeit undurchsichtig. Verliert bei 105^0 14 Mol.

H_2O (gef. 7.33%; ber. 7.25). — Gef. 2.98% K_2O, 4.47 BaO, 83.55 (SiO_2,12WO_3), 9.02 H_2O, Summe 100.02 (ber. 2.78, 4.50, 83.71, 9.91). WYROUBOFF (*a. a. O.*, 279).

H. *Strontiumsilicowolframate.* 2SrO,SiO_2,12WO_3,xH_2O. — Die Angaben auf S. 868 sind sinngemäß durch folgende zu ergänzen:

α) *Mit 16 Mol. H_2O.* — Statt „bei 50°" lies „über 50°". Scheidet sich aus der bei β) erwähnten Lsg. zuletzt ab. Da die Kristalle beim Abtrocknen trübe und runzelig werden, hält man nach Abdekantieren der Mutterlauge die Entstehungstemp. aufrecht. — $2V = 86°50'$; $n = 1.749$. Sehr starke Dispersion, $\rho < \nu$. Verliert bei 105° 9 Mol. H_2O (gef. 4.72%, ber. 4.85). — Gef. 8.84% H_2O (ber. 8.62; ferner ber. 6.20 SrO, 85.18 (SiO_2,12WO_3)). WYROUBOFF (*a. a. O.*, 276).

β) *Mit 17 Mol. H_2O.* — Vor „HNO_3" auf Z. 2 dieses Abschnitts ist „wenig" einzufügen. — Die Kristalle lassen sich abtrocknen, ohne daß die Flächen trübe werden. Luftbeständig. Verliert bei 105° 10 Mol. H_2O (gef. 3.50%, ber. 3.72). — Gef. 6.23% SrO, 84.75 (SiO_2,12WO_3) (ber. 6.17, 84.72). WYROUBOFF (*a. a. O.*, 275).

γ) *Mit 23 Mol. H_2O.* — Weniger bequem als die Darst. auf S. 868 ist es, die wss. Lsg. über 30° zu kristallisieren. Verliert sein H_2O bei 105°. — Gef. 5.83% SrO, 82.29 (SiO_2,12WO_3) (ber. 5.97, 82.08). WYROUBOFF (*a. a. O.*, 273).

δ) *Mit 24 Mol. H_2O.* — Die gewiß sehr unbeständige Verb. entsteht vielleicht unter bestimmten Bedingungen der Acidität und der Temp., konnte aber trotz zahlreicher Verss. nicht erhalten werden. WYROUBOFF (*a. a. O.*, 261).

ε) *Mit 27 Mol. H_2O.* — Verliert bei 105° 19 Mol. H_2O (gef. 9.63 bzw. 9.74%, ber. 9.66). WYROUBOFF (*a. a. O.*, 272).

		WYROUBOFF	
SrO	5.85	6.21	6.26
SiO_2,12WO_3	80.41	80.25	80.50
H_2O	13.74	13.66	13.67
2SrO,SiO_2,12WO_3,27H_2O	100.00	100.12	100.43

J. *Calciumsilicowolframate.* b) *Salze von SiO_2,12WO_3,33H_2O.* — Auf S. 869 ist vor b[1]) einzufügen. — b[0]) *Allgemeine Darstellungs-Methode für die Verbb. b) und c).* — Verdunstet man die mit etwas HNO_3 versetzte Lsg. bei 30°, so erhält man nacheinander b[1],β), b[1],α), c,β), c,α). WYROUBOFF (*a. a. O.*, 272).

b[1]) *Saure.* 2CaO,SiO_2,12WO_3,xH_2O. α) *Mit 18 Mol. H_2O.* — Der Abschnitt auf S. 869 ist folgendermaßen zu ändern und zu ergänzen. — Aus der mit etwas mehr HNO_3 versetzten Lsg. von β) gegen 30°. — Verliert bei 105° 10 Mol. H_2O (gef. 5.53%, ber. 5.48). — Gef. 3.62% CaO, 86.66 (SiO_2,12WO_3), 9.91 H_2O, Summe 100.19 (ber. 3.41, 86.71, 9.88). WYROUBOFF (*a. a. O.*, 268).

β) *Mit 24 Mol. H_2O.* — Bei Darst. (2) ist hinter 45° „bis 50°" einzufügen. — Sehr klare, sll. (besonders bei höherer Temp.) Kristalle. Verliert bei 105° 17 Mol. H_2O (gef. 7.40%, ber. 9.09). — Gef. 12.88% H_2O (ber. 12.75; ferner 3.31 CaO, 83.94 (SiO_2,12WO_3)). WYROUBOFF.

γ) *Mit 27 Mol. H_2O.* — Zu S. 869, Z. 2 v. u. und später. — Setzt sich immer bei gewöhnlicher Temp. ab. Unter 10° erhält man zweiachsige Kristalle, die aber schon in wenigen Minuten in die normalen einachsigen übergehen. Verliert bei 105° 19 Mol. H_2O (gef. 9.72%, ber. 9.94). Das letzte Mol. H_2O entweicht erst bei ziemlich hoher Temp. Erhitzt man nicht zu lange, so löst sich die Verb. wieder völlig in Wasser. WYROUBOFF (*a. a. O.*, 265).

		Wyrouboff	
CaO	3.25	3.19	3.36
$SiO_2,12WO_3$	82.63	82.87	82.72
H_2O	14.12	14.09	14.13
$2CaO,SiO_2,12WO_3,27H_2O$	100.00	100.15	100.21

Im Original ist die letzte Vertikalreihe zu 100.11 addiert. P. — Marignac nahm 24 Mol. H_2O an. Er fand 13.40% H_2O (ber. 12.75). Vielleicht hat er ein Gemenge mit β) analysiert, vielleicht nicht das letzte Mol. H_2O verjagt. Wyrouboff.

b²) *Normales.* — Zu S. 870, Z. 3 u. 4 v. o. — [Wohl dieselbe Verb., die Wyrouboff (*a. a. O.*, 265) als basische ansieht. P.] — Kann nicht von seiner Mutterlauge getrennt werden. Viel löslicher als b¹) [das normale Salz nach Wyrouboff]. Wyrouboff.

c) *Calciumnitrat mit saurem Calciumsilicowolframat.* — Der Abschnitt auf S. 870 ist folgendermaßen zu ändern und zu ergänzen. — $2CaO,Ca(NO_3)_2,SiO_2,12WO_3, xH_2O$. — [Über die B. vgl. a. unter b⁰).]

α) *Mit 13 Mol. H_2O.* — Man verdunstet die Mutterlauge von β) bei 30°. Bei zu weitem Eindunsten erhält man Kieselwolframsäure. — Kleine trikline Kristalle mit sehr wenig spiegelnden Flächen. W. zersetzt. — Gef. 5.26% CaO, 84.76 ($SiO_2,12WO_3$) (ber. 5.01, 84.79). Wyrouboff (*a. a. O.*, 271).

β) *Mit 15 Mol. H_2O.* — In die Angaben auf S. 870 sind folgende einzufügen. — Da die stark glänzenden Flächen beim Abtrocknen blind werden, hält man die Kristalle nach Abdekantieren der Mutterlauge bei 30° bis zum Verschwinden des Geruchs nach N_2O_5. — Schwache Dispersion. Verliert bei 105° 8 Mol. H_2O (gef. 4.37%, ber. 4.25), bei 250° den Rest (gef. 3.40%, ber. 3.71); N_2O_5 bei Weißglut. — Gef. 5.19% CaO, 2.93 N_2O_5, 83.89 ($SiO_2,12WO_3$), 7.77 H_2O, Summe 99.78 (ber. 4.96, 3.19, 83.89, 7.96). Wyrouboff (*a. a. O.*, 270).

K. *Magnesiumsilicowolframate.* a) *Saure.* $2MgO,2H_2O,SiO_2,12WO_3,xH_2O$. — Auf S. 870 an den entsprechenden Stellen einzufügen:

α) *$x = 16$ Mol. H_2O.* — Darst. (2) muß heißen: Verdunsten der Lsg. gegen 20°. — 2E = 71°40′. Dispersion schwach, deutlich geneigt, $\rho > \nu$. Verliert bei 105° 10 Mol. H_2O (5.54%). G. Wyrouboff (*Bull. soc. franç. minér.* **19**, (1896) 307).

β) *$x = 25$ Mol. H_2O.* — Verliert das H_2O bei 105°. — Gef. 14.40% H_2O (ber. 14.26; außerdem ber. 2.94 MgO, 83.40 ($SiO_2,12WO_3$)). Wyrouboff.

L. *Berylliumsilicowolframat.* — Die Angaben auf S. 870 sind folgendermaßen zu ändern und zu ergänzen:

$2Be_2O_3,3(SiO_2,12WO_3),xH_2O$. α) *Mit 45 Mol. H_2O.* — Verdunsten einer mit mehr HNO_3 versetzten Lsg. als unter β) bei 30°. — Ziemlich kleine pseudoquadratische glänzende Prismen. Damit der Glanz bewahrt bleibt, dekantiert man die Mutterlauge und trocknet bei 30°. Doppelbrechend, einachsig positiv; oft aus zwei oder vier Einzelkristallen zusammengesetzt, die nach den Diagonalen des Quadrats auslöschen. Verwittert nicht, wird aber oberflächlich matt. Verliert das H_2O bei 105°. — Gef. 1.70% Be_2O_3, 89.71 ($SiO_2,12WO_3$), 8.64 H_2O, Summe 100.05 (ber. 1.60, 89.86, 8.54). Wyrouboff (*a. a. O.*, 333).

β) *Mit 87 Mol. H_2O.* — Entspricht α) auf S. 870. — Verliert bei 105° 60 Mol. H_2O (gef. 10.44%, ber. 10.53). — Gef. 1.60% Be_2O_3, 83.10 ($SiO_2,12WO_3$), 15.49 H_2O, Summe 100.19 (ber. 1.48, 83.24, 15.28). Wyrouboff.

γ) *Mit 93 Mol. H_2O.* — Entspricht β) auf S. 870. — Verliert bei 105° 66 Mol. H_2O (gef. 11.51%; ber. 11.47). — Gef. 1.68% Be_2O_3, 82.47 ($SiO_2,12WO_3$), 16.01 H_2O, Summe 100.16 (ber. 1.46, 82.37, 16.17). Wyrouboff (*a. a. O.*, 332).

M. *Aluminiumsilicowolframate.* b) *Salze von* $SiO_2,12WO_3,33H_2O$. $2Al_2O_3,3(SiO_2,12WO_3),xH_2O$. — Zu S. 871, Abschnitt b):

α) *Mit 60 Mol. H_2O.* — Selten gut ausgebildete Tafeln mit wenig geraden Flächen. Luftbeständig; wird nach längerer Zeit trübe. Verliert bei 105° 37 Mol. H_2O (gef. 6.91%, ber. 6.78). — Gef. 2.11% Al_2O_3, 86.70 (SiO_2,12WO_3), 11.32 H_2O, Summe 100.13 (ber. 2.10, 86.90, 11.00). Wyrouboff (*a. a. O.*, 335).

β) *Mit 87 Mol. H_2O* (nicht 81 Mol. H_2O, wie auf S. 871 steht). — Die Kristalle haben wenig gerade Flächen. Verwittert weniger als γ). Verliert bei 105° 60 Mol. H_2O (gef. 10.43%, ber. 10.49). — Gef. 1.98% Al_2O_3, 82.57 (SiO_2,12WO_3), 15.20 H_2O, Summe 99.75 (ber. 2.00, 82.80, 15.20). Wyrouboff (*a. a. O.*, 334).

γ) *Mit 93 Mol. H_2O.* — Verliert bei 105° 66 Mol. H_2O (11.41%). Wyrouboff.

Wolfram und Chrom.

A. *Wolframchrom.* — Zu S. 872, Ende von Abschnitt A. — Man erhält eine an W reiche Legierung aluminothermisch aus einem Gemenge der Oxyde bei Ggw. von CaO oder unter Verwendung von $CaWO_4$. Th. Goldschmidt (*Franz. P.* 427774 (1911); *Rev. Mét.* **9**, (1911) *Extr.*, 40). [Vgl. a. S. 1401 unten.]

B. *Chromwolframsäure und Chromwolframate.* — So lies auf S. 872 im zweiten Absatz von „Wolfram und Chrom" und füge dann an:

B¹. *Chromwolframsäure.* — In einer erwärmten Mischung von Verbb. des Cr^{III} und Parawolframsäure-Lsg. existiert eine komplexe Säure. W. Kantscheff (*II. Mendelejeffcher Kongreß* **1911**; *Chem. Ztg.* **36**, (1912) 199).

B². *Chromwolframate.* — Nun folgt Abschnitt B. von S. 872.

α) $Cr_2O_3,7WO_3,xH_2O$. — Die Verb. von Lefort mit 3 Mol. H^2O ist $3Cr_2O_3,7WO_3,16H_2O$. Kantscheff.

E. *Chromsilicowolframat.* $2Cr_2O_3,3(SiO_2,12WO_3),xH_2O$. — Auf S. 874 unten ist an den entsprechenden Stellen einzufügen:

α) *Mit 60 Mol. H_2O.* — Will man meßbare Kristalle erhalten, so muß man die Mutterlauge dekantieren und bei 30° trocknen. — Ziemlich große fast undurchsichtige sehr luftbeständige Kristalle. Verliert bei 105° das Kristallwasser. Wyrouboff (*a. a. O.*, 338).

β) *Mit 87 Mol. H_2O.* — Weniger dunkel, durchsichtiger und viel weniger leicht verwitternd als γ). Verliert bei 105° 60 Mol. H_2O (gef. 10.37%, ber. 10.38). Wyrouboff (*a. a. O.*, 337).

γ) *Mit 93 Mol. H_2O.* — Verliert bei 105° 66 Mol. H_2O (gef. 11.51%, ber. 11.30). Wyrouboff (*a. a. O.*, 336).

	α)	Wyrouboff	β)	Wyrouboff	γ)	Wyrouboff
Cr_2O_3	3.08	3.09	2.94	3.25	2.91	3.11
SiO_2,12WO_3	86.03	85.75	82.01	81.83	81.17	80.83
27H_2O	10.89	11.00	15.05	14.78	15.92	15.93
$2Cr_2O_3,3(SiO_2,12WO_3)$,60 bzw. 87 bzw. 93H_2O	100.00	99.84	100.00	99.86	100.00	99.87

Gustav Haas, A. J. Kieser u. Th. Arendt.

MOLYBDÄN.

B. Vorkommen. — Zu S. 876, Z. 3 v. o. — *Ilsemannit* entsteht aus schwarzem, staubförmigem, kolloidem Molybdänsulfid (Jordisit). Fundort: Freieslebenstehende auf Himmelsfürst in Freiberg. Doelter u. Cornu (*Z. Chem. Ind. Koll.* **4**, 89; *C.-B.* **1909** II, 1158). — *Molybdänbleierz* in Oberbayern (im Höllental bei Garmisch-Partenkirchen): K. Schlier (*Österr. Z. Berg-Hüttenw.* **59**, 475; *C.-B.* **1911** II, 1264).

Zu S. 876, Ende des 5. Absatzes. — In Japan, u. a. in den Provinzen Izumo, Echigo, Hida. Kotora Jimbo (*J. Coll. Sci. Tokyo* **11**, (1899) 213; *Z. Kryst.* **34**, (1901) 215). — Neues Element im Molybdänit: Ogawa (*Chem. N.* **98**, (1908) 261; *C.-B.* **1909** I, 139).

D. Darstellung. — Zu S. 878, Z. 1 im letzten Absatz. — Da das Mo bei seinem Schmp. sehr reaktionsfähig ist, dürfen zur Darst. des reinen geschm. Metalls Schmelztiegel, das Goldschmidt'sche Verf. und Widerstandserhitzung nicht angewendet werden. W. Lederer (*Darst. u. Unters. reinen geschm. Molybdäns, Dissert., München* [Technische Hochschule] (Erlangen) **1911**, 14).

Zu S. 879, Z. 15 v. o. — 6ª. Die schön gefärbte Lsg. der direkten Salze (z. B. $MoCl_6$) in stromleitenden organischen Fll. (z. B. Aceton) gibt bei der Elektrolyse dauerhafte Überzüge auf Pt, Ni usw. Wolfram-Lampen-A.-G. (*D. R.-P.* 237014 (1910); *C.-B.* **1911** II, 410).

Zu S. 879, Z. 8 v. u. — 12ª. Durch Elektrolyse von geschm. Molybdaten, neben Molybdänoxyden. Je stärker basisch die Salze sind und je geringer die Stromdichte ist, desto mehr reines Mo wird erhalten. Je mehr die umgekehrten Verhältnisse herrschen, desto mehr und desto höhere Molybdänoxyde werden abgeschieden. L. Ott (*Elektrolyse geschm. Molybdate u. Vanadate, Dissert., München* [Technische Hochschule] **1911**, 23). [Näheres bei Na_2MoO_4]. — 12ᵇ. WO_3 wird durch Ca-Dampf in der Leere im Eisenschiffchen reduziert. [Näheres bei Ti (S. 1207).] A. Burger (*Reduktion durch Ca, Dissert., Basel* **1907**, 17).

Zu S. 880, hinter Z. 1 v. o. — 13ª. Durch Entzünden eines Gemenges von MoO_3 mit Ca und Al [vgl. Cr (S. 1321)] als Flitter oder Kügelchen, die in der Schlacke verteilt sind. W. Prandtl u. B. Bleyer (*Z. anorg. Chem.* **64**, (1909) 223).

Zu S. 880, Z. 14 v. o. — 16ª. Aus $MoCl_4$ und $MoCl_5$ durch C bei hoher Temp. unter 1300° Oberhalb dieser Temp. entsteht Molybdäncarbid. Pring u. Fielding (*J. Chem. Soc.* **95**, 1497; *C.-B.* **1909** II, 1524).

Zu S. 880, Z. 5 v. u. im ersten Absatz. — 19ª. Man verschm. $CaMoO_4$ mit Molybdänglanz und Kohle. Man kann auch Molybdate der Alkali-, anderer Erdalkalimetalle, des Mg, allgemein solcher Metalle verwenden, die mit dem S des Molybdänglanzes geeignete Schlacken bilden. Ampère Ges. m. b. H. u. Er. Müller (*D. R.-P.* 240989 (1910); *Chem. Ztg.* **35**, (1911) *Rep.*, 628).

Auf S. 880 ist vor Abschnitt E. einzufügen:

D^a. Reinigung. — Man schm. zu Elektrodenstiften gepreßtes unreines Mo in verd. H im Lichtbogen des elektrischen Vakuumofens. Man preßt das pulverförmige Mo (mit 8.45 bzw. 3.7% Verunreinigung von Biermanns Metallindustrie, Hannover) mit 90 t/qcm Druck, nimmt die Stifte (5 cm lang, 0.25 qcm Querschnitt) vorsichtig heraus, härtet durch Fritten mit Widerstandserhitzung bis zu heller Rotglut, spannt sie in Klemmen, schraubt diese auf die Köpfe zweier Elektroden aus Cu, die durch Stopfbüchsen in einem Cu-Zylinder gehen (dieser und die eine Elektrode bilden die Anode, die andere Elektrode die Kathode; Zylinder und Elektroden werden mit strömendem W. gekühlt), verschließt den Ofen luftdicht, evakuiert von unten auf etwa 40 mm, läßt oben sorgfältig gereinigten H einströmen, evakuiert wieder und fährt so fort, bis der Schmelzraum nur noch verd. H enthält, und erzeugt den Lichtbogen, der nur etwa 6 mm lang wird. Bei 40 bis 50 Amp. und 65 Volt beginnt die Stiftspitze anzuschmelzen, bei 100 Amp. schm. große Tropfen ab. Man wählt vorteilhaft Horizontallage der Elektroden und fängt die Tropfen auf einem Teller aus gebranntem Thon auf, der nicht angegriffen wird, weil das Mo halb erstarrt, ehe es ihn erreicht. So wird aus Metall von D_4. 8.8 (auf die Leere bezogen; Mittel aus 3 Bestt.) mit 0.84% O, 0.81 (0.87) C, 0.93 (1.1) Si, 0.7 Al, 0.17 (0.2), Fe ein 99.4 bis 99.7%ig. Prod. von D_4. 9.30 bzw. 9.5 (Mittel aus 3 Bestt.) erhalten mit wenigstens 0.205 (0.2)% C, 0.032 Fe + Al. Diese Verunreinigungen sind durch abermaliges Schmelzen mit 150 Amp. nicht zu entfernen. Lederer (*Dissert.*, 19). Zur Darst. von völlig reinem Mo muß man das Handelsprod. längere Zeit mit HCl stehen lassen, wodurch der größte Teil des Al und Fe entfernt wird, das nicht ausgewaschene Pulver wie oben behandeln, wodurch $AlCl_3$ und $FeCl_3$ verflüchtigt werden, und unter Beimengung von MoO_3 arbeiten, um C zu entfernen. Man läßt das mehlfein zerriebene Pulver mit HCl einige Zeit stehen, wäscht aus, versetzt nochmals mit HCl, wäscht, läßt wieder längere Zeit mit HCl in Berührung, wirbelt durch Umrühren auf, nutscht ab bis zur Lufttrockenheit, mengt 10 T. und 1 T. MoO_3, fügt einige Tropfen W. zu, bis eine knetbare M. entstanden ist, formt daraus Prismen, läßt diese 24 Stunden bei gewöhnlicher Temp. trocknen und härtet, indem man die oben erwähnten Stifte mit den Spitzen als Elektroden dicht aneinander aufsetzt, 10 Amp. bei 65 Volt einschaltet und die Stifte dann langsam von einander entfernt, bis das Prisma rotglühend ist. Weiter verfährt man wie oben. Das mit HCl behandelte und mit MoO_3 versetzte Mo-Pulver läßt sich nicht pressen. Fritten durch direkte Widerstandserhitzung ist nicht möglich, da die Prismen nicht leiten, auch nicht nach dem Erhitzen in Gasen, wohl weil nicht leitende niedere Molybdänoxyde als Bindemittel dienen. Arbeiten in reinem H bei gewöhnlichem Druck führt zum Zersprühen bei sehr langem Flammenbogen; das in N oder in NH_3 gibt Mo-N-Verbb. als graubraune poröse Massen. Lederer (*Dissert.*, 26).

E. Physikalische Eigenschaften. — Zu S. 880, Z. 6 v. u. — Pulverförmiges Mo des Handels (von Biermanns Metallindustrie) ist grauschwarz ohne Metallglanz, Lederer (*Dissert.*, 16); nicht völlig gereinigtes geschm. silberweiß; von lebhaftem Metallglanz; läßt sich gut feilen, ritzt Glas nicht. Lederer (*Dissert.*, 23). Reines geschm. Mo [s. oben] ist silberweiß (durch Spuren von O im Schmelzofen hervorgerufene gelbe bis gelbbraune Anlauffarben verschwinden durch Reiben mit Sand oder Erhitzen in H) und zeigt lebhaften Metallglanz. Läßt sich durch vorsichtiges Hämmern deformieren, springt aber leicht (weißer fein körniger Bruch): hämmerbar beim Erhitzen in einer H-Flamme bis zur Rotglut. Die Eigenschaft verschwindet während des Erhitzens, da spröde machender O nicht auszuschließen ist. Lederer (*Dissert.*, 31). — Eisenarmes (0.67% Fe) Mo ist hell, weiß, völlig homogen, von körnig-kristallinischem Bruch, läßt sich leicht bearbeiten, ist in der Hitze schmiedbar; eisenreicheres (1.84% Fe) ist hell, glänzend (ziemlich lange an der Luft haltbar), hat glatten, scharfkantigen und homogenen Bruch, läßt sich an der Schmirgelscheibe etwas schleifen, ritzt Glas und Stahl. W. Muthmann, L. Weiss u. A. Mai (*Ann.* **355**, (1907) 113). — Nach (12^b) dunkelgraues Pulver. Burger.

Zu S. 880, Z. 5 v. u. — D_4. 10.2101 (bezogen auf die Leere, Mittel aus 10.2202 und 10.2000 an zertrümmerten Stücken; nicht zertrümmerte gaben im Mittel aus 4 Bestt. 10.0466); demnach At.-Vol. 9.4. Lederer (*Dissert.*, 33).

Zu S. 881, Z. 1 v. o. — Härte 5.5 (Mohs'sche Skala). Lederer (*Dissert.*, 31).

Zu S. 881, Ende des ersten Absatzes. — Man kann [wie, ist nicht angegeben] ein duktiles Mo erhalten. Die Zugfestigkeit beträgt bei Draht von 0.125 mm Durchmesser 14400 bis 18700 kg/qcm, bei solchem von 0.037 mm Durchmesser 14400 bis 18700, bei solchem von 0.037 mm 19400 bis 22400 kg/qcm [bei hart gezogenem Klavierdraht von 0.075 mm im Durchschnitt 36500], nimmt also mit dem Ausziehen zu. Dasselbe gilt vom spez. Gew.; D. vor dem Ziehen 10.02; nach dem Ziehen: bei 0.25 mm 10.04, bei 0.037 mm 10.29. Die Härte hängt sehr von dem Grade der Bearbeitung und der Verunreinigung ab. C. G. Fink (*Am. Electrochem. Soc.*; *Met. Chem. Engng.* **8**, (1910) 341; *Chem. N.* **104**, (1911) 34).

Zum zweiten Absatz auf S. 881. — Reflexionsvermögen für Licht der Wellenlängen 0.4 bis 12.0 μ. W. W. Coblentz (*J. Franklin Inst.* **170**, 169; *C.-B.* **1910** II, 1359). — Im Funken-*Spektrum* der Mineralien sind charakteristisch die Linien 6029 im Orange, 5888 im Orangegelb, 5569, 5532 und 5505 im Grün. A. de Gramont (*Bull. soc. franç. minér.* **18**, (1895) 222). Das Funkenspektrum des Metalls ist im Orange und Rot ziemlich linienreich. [Messungen zwischen $\lambda = 5858$ und 6746 im Original; hellste Linien (i = 5) 5888.57 und 6030.83.] J. M. Eder u. E. Valenta (*Ber. Wien. Akad.* [II^a] **118**, (1909) 521). Auch in Gelb bis Blau finden sich zahlreiche bei längerer Belichtung sich stark vermehrende Linien. [Messungen zwischen $\lambda = 4626$ und 5792 im Original; hellste Linien (i = 8) 4760.40, 5506.71, 5533.28; (i = 5) 4731.66, 4819.46, 5360.75, 5549.65.] Eder u. Valenta (*a. a. O.*, 1088). Die meisten der Linien des Funkenspektrums finden sich auch im Bogenspektrum. In letzterem ist die Helligkeit im Rot bedeutend größer. Das Bogenspektrum entsteht leicht mit Mo und mit Molybdaten zwischen Kohlenelektroden. Es ist hell und besteht aus sehr zahlreichen, zumeist scharfen Linien. [Vgl. die Unterss. von Hasselberg (*Astrophys. J.* **16**, (1902) 300; **17**, (1903) 20) zwischen $\lambda = 3463$ und 5893, sowie die von Exner u. Haschek (*Wellenlängentabellen* **1904**, I) im Ultraviolett von $\lambda = 2302$ bis 4672.] Rot und Orange weisen viele charakteristische Linien [im Original Messungen von $\lambda = 5456$ bis 7242] auf, von denen die Hauptlinien gute Erkennungsmittel für kleine Mengen von Mo sind. i = 10 : $\lambda = 5506.74$, 5533.25, 5570.67, 6030.84, 6619.35; i = 9 : $\lambda = 5689.39$; i = 8 : $\lambda = 5632.71$, 5650.39, 5722.96, 5751.63, 5792.09, 5858.51, 5888.58, 5929.09, 6650.57. Molybdänsäure gibt im elektrischen Flammenbogen bei hoher DD. ein Bandenspektrum, das dem der Niobsäure ähnelt, aber weniger deutlich ist. Seine Linienkomponenten sind gegen Rot zu abschattiert und schwächer und undeutlicher als die des Linienspektrums. Vermutlich tritt ein bandenförmiges Verbindungsspektrum der Molybdänsäure auf. J. M. Eder u. E. Valenta (*Ber. Wien. Akad.* [II^a] **119**, (1910) 549). Im starken magnetischen Felde werden die Linien unregelmäßig aufgelöst. P. Zeeman (*Arch. néerland.* **13**, (1908) 260). Von der ungeheuer großen Zahl von Triplets erfahren nur wenige durch den Zeeman-Effekt eine normale Trennung. R. Jack (*Ann. Phys.* [4] **28**, 1032; *C.-B.* **1909** I, 1536).

Zu S. 881, Z. 7 im dritten Absatz. — Spez. Wärme 0.055, Atomwärme 5.33. Richards u. Jackson (*Z. physik. Chem.* **70**, *II. Arrheniusfestband*, 414; *C.-B.* **1910** I, 1328). — Spez. Wärme 0.0461 (Mittel aus 0.04594, 0.04600, 0.04609, 0.4638), also At.-Wärme 4.4. Die früheren Werte scheinen zu hoch zu sein. Lederer (*Dissert.*, 32).

Zu S. 881, Z. 2 v. u. im dritten Absatz. — Kommt in der Bunsenflamme zur hellen Rotglut, wobei etwas MoO_3 entweicht. Längeres Erwärmen macht härter, sodaß manchmal Glas geritzt wird, und spröder. Glüht im Knallgas-

gebläse mit gelblich weißem intensiv blendendem Licht unter Entw. eines starken weißen Rauches von MoO_3. Selbst in der höchsten Weißglut schmelzen ganz dünne Kanten oder Spitzen nicht. Ein Anschmelzen erfolgt, wenn C aufgenommen wird, z. B. im Gasolin-Knallgasgebläse. LEDERER (*Dissert.*, 31). Technisches Mo hat den Schmp. 2110°. O. RUFF mit O. GOECKE (*Ber.* **43**, 1564; *C.-B.* **1910** II, 181).

Zu S. 881, Ende des vierten Absatzes. — Thermomagnetische Eigenschaften: HONDA (*Ann. Phys.* [4] **32**, 1027; *C.-B.* **1910** II, 857). — *Elektrischer* Widerstand von duktilem Mo [s. oben] bei 25° 5.6 Microhm/ccm für hart gezogenen Draht, 4.8 für angelassenen. Temperaturkoeffizient (0° bis 170°) 0.0050. FINK.

F. Chemisches Verhalten. — Gleich hier hinter ist auf S. 881 einzufügen. — Mit dem des reinen geschm. Mo im Folgenden stimmt das des nicht völlig reinen [S. 1447] gut, das des unreinen Pulvers des Handels [S. 1447] ziemlich überein. Näheres bei LEDERER (*Dissert.*, 23 u. 16).

1. *Verhalten an der Luft, beim Erhitzen und gegen Sauerstoff.* — Zu S. 881, Z. 3 dieses Abschnitts. — Duktiles gezogenes Mo behält seinen Glanz fast unbeschränkt. FINK.

Zu S. 881, Z. 8 im Abschnitt F, 1. — Das Aussehen bleibt an gewöhnlicher Zimmerluft ziemlich lange beständig, wird nach und nach oberflächlich messinggelb bis bronzefarben, in Laboratoriumsluft sehr schnell mißfarben. Die Oxydation erfolgt beim Erhitzen an der Luft schneller, beim pulverisierten unter Erglimmen zu MoO_3. Beim Erwärmen in O erscheinen zunächst Anlauffarben (wie Gelb, Braun, Blau, Blaurot und Schwarz), dann glimmt das schwarze Prod. plötzlich auf und verbrennt mit hellem weißen Lichte zu gelblichweißem MoO_3. Das Pulver brennt in O nach dem Einleiten der Rk. von selbst weiter. LEDERER (*Dissert.*, 35).

Zu S. 881, Z. 2 v. u. im Abschnitt F, 1. — Das nach (12[b]) erhaltene verbrennt im Tiegel bei 300° bis 400°. BURGER.

Zu S. 881, Ende des Abschnitts F. 1. — Hierher die Angaben von DELÉPINE über Oxydationswärme im dritten Absatz auf S. 881. Dann ist anzufügen: Die 167 Kal. entsprechen 27.84 für 1 Aeq. Verbrennungswärme gef. 1756 cal. für 1 g (Mittel aus 1756.8, 1744.8, 1786.3), also 28.096 Kal. für 1 Aeq. LEDERER (*Dissert.*, 38). Temperaturabhängigkeit der Valenz zwischen Mo und O: BILTZ (*Nachricht. Götting.* **1908**; *C.-B.* **1909** I, 487).

2. *Verhalten gegen Wasserstoff und Wasser.* — Zu S. 881, Z. 3 in diesem Abschnitt. — Erleidet beim Glühen in H keine Veränderung. Die Anlauffarben verschwinden. LEDERER.

Zu S. 881, Z. 5 im vorletzten Absatz. — W. färbt sich bei wochenlangem Stehen mit Mo blau durch B. niederer Molybdänoxyde; das Mo überzieht sich mit einer gelbbraunen Oxydschicht. Luftfreier W.-Dampf färbt erhitztes Mo gelb, braun und blau, wirkt weiter selbst beim Glühen nicht. Gewichtszunahme 0.0001 g auf 1.0838 g. LEDERER (*Dissert.*, 37).

3. *Stickstoff- und Schwefelverbindungen.* — Zu S. 882, Z. 1 v. o. — Reagiert viel langsamer als Cr mit NH_3 bei 850°; nur ein kleiner Teil des Metalls wird in Nitrid verwandelt. HENDERSON u. GALLETLY (*J. Soc. Chem. Ind.* **27**, 387; *C.-B.* **1908** II, 15).

Zu S. 882, Absatz 1, letzte Zeile. — Vollständige Analogie der Schwefelverbb. des Mo mit denen des W: CORLEIS (*Ann.* **232**, (1885) 244).

4. *Halogene.* — Auf S. 882 ist in den zweiten Absatz einzufügen. — Cl bildet auf Mo sofort einen blauschwarzen Überzug, der beim Erwärmen als dunkel-

rotbrauner Dampf verschwindet. Mo glüht dabei auf und verbrennt im konstanten Cl-Strom ohne weitere äußere Wärmezufuhr völlig zu $MoCl_5$, das sich an kälteren Stellen des Rohrs als dunkelblauer Beschlag absetzt. — Br und Br-W. erzeugen einen gelblichweißen Überzug von Molybdänbromid [welchem?]. Br-W. wird beim Schütteln mit pulverisiertem Mo sofort entfärbt. LEDERER (*Dissert.*, 36).

5. *Phosphor, Bor, Kohlenstoff nebst seinen Verbindungen und Silicium.* — So lies auf S. 882 im dritten Absatz. Dann füge auf Z. 7 desselben Absatzes ein. — In Holzkohlenpulver geglühtes Mo nimmt C auf und wird dadurch härter. LEDERER. [Hierher auch der Satz von Z. 8 und 9 im Abschnitt F, 1 auf S. 881.] Gasförmige Kohlenwasserstoffe geben an erhitztes Molybdän C ab (0.0014 g an 1.3266 g Mo). LEDERER.

6. *Alkalien, Alkalikarbonate und Oxydantia.* — Zu S. 882, Z. 1 im vorletzten Absatz. — Alkalihydroxyde wirken nicht. LEDERER (*Dissert.*, 37).

Zu S. 882, Z. 2 im vorletzten Absatz. — Schm. Oxydantia ($NaNO_3$, $KHSO_4$, Na_2O_2) greifen leicht an. FINK.

Zu S. 882, Z. 3 im vorletzten Absatz. — Geschm. KNO_3 und $NaNO_3$ lösen ziemlich energisch unter Entw. von viel NO und B. der Molybdate. Erwärmt man nur so weit, daß das Nitrat bzw. Molybdat eben noch fl. bleiben, so wird Mo quantitativ in Molybdat übergeführt. Erhitzt man stärker, so wird die Rk. immer heftiger, bis schließlich das Mo aufglüht, in der Fl. umhergeschleudert und nach kurzer Zeit durch Gasblasen an die Oberfläche getragen wird, auf der es rotiert. Dabei entweicht neben NO ein weißer Rauch von MoO_3. Nach dem Aufglühen des Mo geht ohne weiteres Erhitzen von außen Mo völlig in Molybdat über. LEDERER.

7. *Säuren.* — Zu S. 882, Z. 1 des letzten Absatzes. — HNO_3, H_2SO_4 und HCl greifen ziemlich schnell an (Unterschied von W). FINK.

Zu S. 882, Z. 2 v. u. — Verd. HNO_3 wirkt in der Kälte nicht sofort, färbt in der Wärme unter Entw. von Stickstoffoxyden gelb, braun und blau, bis eine Schicht von MoO_3 die weitere Einw. hindert. Diesen Überzug bildet konz. HNO_3 sofort. Er wird durch Alkalihydroxyde sofort gelöst. Verd. und konz. H_2SO_4 greifen nicht an. Verd. HCl wirkt auch beim Kochen nicht, konz. löst bei längerem Erhitzen Spuren. Das Gemisch mit HNO_3 löst; beim Erwärmen entweicht $MoCl_5$ als Gas, das durch die charakteristische Flammenfärbung und durch Einleiten in $(NH_4)_2S$ nachweisbar ist. LEDERER (*Dissert.*, 36).

9. *Verschiedenes.* — Zu S. 883, Z. 3 in diesem Abschnitt. — Peptisation des koagulierten Kolloids von Mo und Verwendung des Prod. zu Geschossen oder Glühfäden wie bei W [S. 1401]. Überführung in den kolloiden Zustand wie bei Ti [S. 1210].

Zu S. 883, Ende von Abschnitt 9. — Geht anodisch in n. KOH stets sechswertig in Lsg. Bei tieferen Tempp. entwickelt sich bei der Auflösung auch O elektrolytisch. H. KUESSNER (*Z. Elektrochem.* **16**, 754; *C.-B.* **1910** II, 1283).

10. *Analysen.* — Zu S. 884, vor Abschnitt G. — Das nach S. 1447 gereinigte Metall ist frei von irgendwelchen anderen Elementen und ergab 99.97, 100.14, 99.89 % Molybdän. LEDERER (*Dissert.*, 30). — Nach (12b) dargestelltes enthält nach BURGER:

Mo	97.7	96.71	98.1
Ca	0.98	1.77	1.03
Fe	1.02	1.12	

H. Verwendung des Molybdäns und seiner Verbindungen. a) *In der Beleuchtungstechnik.* — Zu S. 884, Z. 1 des vorletzten Absatzes. — Ist (neben W) besser als jedes andre bekannte Metall außer Ta zu Leuchtkörpern geeignet. [Näheres im Original.] W. W. COBLENTZ (*J. Franklin Inst.* **170**, 169; *C.-B.* **1910** II, 1360). [Vgl. a. oben unter F, 9.]

Zu S. 884, Ende des vorletzten Absatzes. — Allg. Elektrizitäts-Ges. (*D. R.-P.* 207395 (1907); *C.-B.* **1909** I, 1129). Wolfram-Lampen A.-G. (*D. R.-P.* 209349 (1908); *C.-B.* **1909** I, 1622; *D. R.-P.* 237014 (1910); *C.-B.* 1911 II, 410). Lux (*D. R.-P.* 210325 (1905); *C.-B.* **1909** I, 1787; *D. R.-P.* 212104 (1906); *C.-B.* **1909** II, 393; *D. R.-P.* 212962 (1905); *C.-B.* **1909** II, 1286; *D. R.-P.* 216903 (1905); *C.-B.* **1910** I, 215). — Molybdän als Zusatz bei Bogenlichtelektroden. Gebrüder Siemens u. Co. (*D. R.-P.* 216800 (1908); *C.-B.* **1910** I, 214).

b) *Zu Legierungen.* — Zu S. 884, Z. 8 v. u. — Hélouis reduziert Mo-Salze durch eine Legierung von Al und Na (*Franz. P.* 252973; *Monit. scient.* [4] **10**, 197; *J. B.* **1896**, 607). [Vgl. a. die Nachträge zu Mo und Al.] — Legierung von 90% bis 89% Al und 9 bis 10 Co mit 0.6 bis 1 Molybdän. W. Borchers u. H. Schirmeister (*D. R.-P.* 242313 (1911); *Z. angew. Chem.* **25**, (1912) 283).

Zu S. 884, Z. 2 v. u. — Erhöht die Säurebeständigkeit der Cr-Fe-Legierungen, ohne die mechanischen Eigenschaften erheblich zu beeinträchtigen, noch mehr als W. Doch konnte eine dauernde Widerstandsfähigkeit gegen konz. HCl durch Zusatz von Mo zu Fe-Cr-Legierungen nicht erzielt werden. Ph. Monnartz (*Metall.* **8**, 161, 193; *C.-B.* **1911** I, 1800). — Legiert sich auch mit Cu und Platin. Lederer (*Dissert.*, 39).

d) *Bei der Photographie.* — Zu S. 885, Absatz 2. — Molybdänhaltige lichtempfindliche Schichten und molybdänhaltige Eisenblaupapiere: Neue photographische Gesellschaft (*D. R.-P.* 206320 (1907); *C.-B.* **1909** I, 1130).

e) *Zu verschiedenen Zwecken.* — Gleich hier hinter ist auf S. 885 einzufügen. — Zu Widerstandsdrähten für elektrische Öfen. R. Winne u. C. Dantsizen (*Met. Chem. Engng.* **9**, (1911) 537).

Zu S. 885, Z. 5 des dritten Absatzes. — In der Färberei. — Molybdäniphosphat zur Blaufärbung der Faser. F. W. Schmidt (*D. R.-P.* 68417 (1892), 69410 (1892); *Ber.* **26**, *Ref.*, 639, 848; *J. B.* **1893**, 580).

Zu S. 885, Z. 12 des dritten Absatzes. — MoO_3-Lsg. als H-Überträger. J. Reich (*Elektrolyt. Reduktion von Nitrokörpern mit Mo als H-Überträger, Dissert., München* [Technische Hochsch.] **1910**). Mo und seine Verbb. bei der Darst. von NH_3 aus N und H: Badische Anilin- und Soda-Fabrik (*D. R.-P.* 246377 (1910); *Chem. Ztg.* **36**, (1912) *Rep.*, 291). Mittels HNO_3 durchzuführende Oxydationen werden vorteilhafter in Ggw. von Molybdänverbb. als von Vanadinverbb. vorgenommen. Kinzlberger u. Co. (*Österr. P.*; *Z. Elektrochem.* **15**, (1909) 765); *D. R.-P.* 228664 (1908); *C.-B.* **1910** II, 1789). MoO_3 als O-Überträger bei der Elementaranalyse verhält sich wie W [S. 1402]. — MoS_3 ist als Lötmittel wie WS_3 [S. 1402] zu gebrauchen.

J. Analytisches. — [Die folgenden Ergänzungen zum Teil mit Hilfe von G. Pohl *Beitr. z. Kenntn. einiger Verbb. des Mo., Dissert., Bern* **1906**, 5 bis 26)].

I. *Als Reagens.* c) *Auf organische Substanzen.* — Zu S. 886, Absatz 2, Z. 2 v. u. — Auf Harnsäure. Cervello (*Arch. exp. Path.* **61**, 434; *C.-B.* **1909** II, 2098).

II. *Nachweis.* — Zu S. 886, Z. 7 v. u. im vorletzten Absatz. — Dioxymaleinsäure in k. verd. wss. Lsg. gibt mit Molybdaten Rotfärbung, die durch Säure verschwindet. H. J. H. Fenton (*Proc. Chem. Soc.* **24**, 133; *J. Chem. Soc.* **93**, 1064; *C.-B.* **1908** II, 497). [Andere Rkk. bei den Molybdaten.]

III. *Gewichtsanalytische Bestimmung.* Als Metall. — Zu S. 886, Z. 2 v. u. — Rammelsberg (*Z. anal. Chem.* **5**, (1866) 201). Baerwald (*Dissert., Berlin* **1885**). Muthmann (*Ann.* **238**, (1887) 108).

Als MoO_3. — Zu S. 887, Z. 1 v. o. — Klaproth (*Beiträge zur chem. Kenntnis der Mineralkörper*, **1795**, II, 273). John (*Chem. Labor., Berlin* **1808**). Berlin (*J. prakt. Chem.* **49**, (1850) 444). Ullik (*Ber. Wien. Akad.* **1867**, 1). Wernae (*Z. anal. Chem.* **14**, (1875) 1). Hundeshagen (*Z. anal. Chem.* **28**, (1889) 141). Friedheim u. Meyer (*Z. anorg. Chem.* **1**, (1892) 77). Borntträger (*Z. anal. Chem.* **37**, 438; *C.-B.* **1898** II, 608).

Als MoS_2. — Zu S. 887, Z. 2 v. o. — Rose (*Handb. anal. Chem., 3. Aufl., Braunschweig* **1851**, II, 355). Blomstrand (*J. prakt. Chem.* **71**, (1857), 449). Zenker (*J. prakt. Chem.* **58**, (1853) 260). Tuttle (*J. B.* **1857**, 588). — Hinter: „*Z. anal. Chem.* **23**, 413 (*Ref.*)“ ist einzufügen: *Ber.* **15**, (1882) 1925).

Mit Bleiacetat. — Zu S. 887, Z. 4 v. o. — Pfaff (*Handb. anal. Chem.*). Berzelius (*Pogg.* **4**, (1825) 155).

Als Molybdat des Ba, Ca, Pb, Cd, Bi. — Zu S. 887, Z. 5 v. o. — Sonnenschein (*J. prakt. Chem.* **53**, (1851) 181).

IV. *Maßanalytische Bestimmung.* — Oxydimetrisch. — Zu S. 887, Z. 5 v. o. im zweiten Absatz. — Rammelsberg (*Pogg.* **5**, (1825) 203; **127**, (1886) 281). Mascoquo (*Gazz. chim. ital.* **4**, (1874) 567; **16**, (1886) 243). Zimmermann (*Ber.* **14**, (1881) 779). Krüss (*Ann.* **225**, (1884) 1). Kopp (*J. Am. Chem. Soc.* **24**, 186; *C.-B.* **1902** I, 953). Brakes (*J. Soc. Chem. Ind.* **21**, 832; *C.-B.* **1902** II, 479). Friedheim (*Ber.* **35**, 791; *C.-B.* **1902** I, 743).

Jodometrisch. — Zu S. 887, Z. 8 v. u. im zweiten Absatz. — Gooch u. Pulman (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **12**, 449; *C.-B.* **1902** I, 374). C. C. Perkins (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **29**, 540; *Z. anorg. Chem.* **67**, 367; *C.-B.* **1910** II, 387).

Mit Methylenblau. — Zu S. 887, Ende des zweiten Absatzes. — E. Knecht u. F. W. Atack (*Analyst* **36**, 98; *C.-B.* **1911** I, 1323).

V. *Elektrolytische Bestimmung.* — Zu S. 887, Z. 2 v. o. im dritten Absatz. — Hinter „2048“ ist einzufügen: *Am. Chem. J.* **1**, 1879 329; *Ber.* **13**, (1880) 751; *Z. anal. Chem.* **21**, (1882) 260.

Zu S. 887, letzte Zeile des dritten Absatzes. — Smith u. Hockinson (*Am. Chem. J.* **7**, (1885) 290; *Z. anal. Chem.* **25**, (1886) 404).

VII. *Trennungen.* — Zu S. 887, Z. 1 im fünften Absatz. — Qualitative und quantitative Trennung von den übrigen Metallbasen. Pozzi-Escot (*Bull. soc. chim. Belg.* **22**, 327; *C.-B.* **1908** II, 1125).

Von Silicium. — Zu S. 888, Z. 1 v. o. — W. Trautmann (*Z. angew. Chem.* **24**, 635; *C.-B.* **1911** I, 1527).

Von Vanadin. — Zu S. 888, letzte Zeile des dritten Absatzes. — Edgar (*Z. anorg. Chem.* **58**, 375; *C.-B.* **1908** II, 261).

VIII. *Spezielle Methoden.* a) *Bestimmung in Stahl, Eisen, Ferromolybdän.* — Zu S. 888, Ende dieses Abschnitts. — Svensson (*St. u. Eisen* **28**, 853; *C.-B.* **1908** II, 727). Blair (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 1229; *C.-B.* **1908** II, 1292). Schalleur (*Monit. scient.* [4] **23**, I, 263; *C.-B.* **1909** I, 1505). Pozzi-Escot (*Compt. rend.* **149**, (1909) 1131; *Ann. chim. anal. appl.* **15**, 7; *C.-B.* **1910** I, 571, 867).

b) *Sonstige spezielle Methoden.* — Zu S. 888, Z. 3 in diesem Abschnitt. — Best. von S im Mo und seinen Eisenlegierungen. W. Trautmann (*Z. anal. Chem.* **49**, 360; *C.-B.* **1910** I, 1989). Best. von Si im Molybdän. Trautmann (*Z. angew. Chem.* **24**, 635; *C.-B.* **1911** I, 1527).

Zu S. 888, Absatz 3 v. u., letzte Zeile. — Best. im Molybdänglanz. Collet u. Eckardt (*Chem. Ztg.* **33**, 968; *C.-B.* **1909** II, 2039). Trautmann (*Chem. Ztg.* **33**, 1106; *C.-B.* **1909** II, 2040). Analyse von Molybdänglanz. Trautmann (*Z. angew. Chem.* **24**, 207; *C.-B.* **1911** I, 755). Best. von Mo im Calciummolybdat. Trautmann (*Z. angew. Chem.* **23**, 1981; *C.-B.* **1910** II, 1632).

Molybdän und Sauerstoff.

Übersicht. — Zu S. 889, hinter Z. 5 v. o. — [Über niedere Molybdänoxyde vgl. a. S. 1455].

A. MoO(?). Molybdänooxyd. *Molybdänmonooxyd* (?). b) *Molybdänohydroxyd* (?). $Mo_3(OH)_6$ (?). — Zu S. 889, Ende von A, b). — Der aus Lsgg. von Mo_3Cl_6 oder Mo_3Br_6 beim Erwärmen mit Alkalihydroxyden, bei Ggw. eines großen Überschusses der letzteren manchmal auch bei gewöhnlicher Temp., fallende tief schwarze Nd. entsteht unter Entw. von H, sodaß die Zers. mit einer Aufnahme von O verbunden ist. Bei Zers. von $Mo_3(OH)_2Br_4, SH_2O$ durch KOH entsteht $Mo(OH)_3$: $Mo_3(OH)_2Br_4 + 4KOH + 3H_2O = 3Mo(OH)_3 + 4KBr + 3H$. [Analytische Belege im Original.] W. Muthmann u. W. Nagel (*Ber.* **31**, (1898) 2012).

C. MoO_2. Molybdändioxyd. a) *Wasserfrei.* — Zu S. 890, Darst. (1) von C, a). — $Mo + O_2 = MoO_2 + 142800$ cal. (auf 1 g-Mol.). W. G. Mixter (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **29**, 488; *C.-B.* **1910** II, 370).

Zu S. 890, Z. 2 v. u., Darst. (3). — In dem Reduktions-Prod. ist, wenn man zu hoch erhitzt, Mo, wenn man zu wenig erhitzt, MoO_3 vorhanden. Die Angabe von Guichard (*Rech. sur les Oxydes de Mo, Thèse, Paris* **1900**, 22), daß man bei 300° bis 470° reines MoO_2 erhalten könne, trifft für größere Mengen, selbst bei stundenlanger Einw. von H, nicht zu. Es bleibt immer noch viel MoO_3 unreduziert. Dies kann quantitativ entfernt werden, wenn man in trocknem HCl erhitzt, wobei nach Guichard (*Compt. rend.* **131**, (1901) 475) MoO_3 sich verflüchtigt. Man reduziert 5 bis 7 Stunden in H bei 450° [läßt erkalten, führt in ein anderes Rohr über?], erhitzt das in einem Porzellanschiff befindliche

Gemenge nach vollständiger Verdrängung der Luft in trocknem HCl zur Dunkelrotglut, wiederholt dies zwei- bis dreimal, läßt abkühlen und verdrängt HCl durch CO_2. M. K. Hoffmann (*Zur Analyse von niederen Molybdänoxydverbb. und Beiträge z. Chemie der Salze derselben, Dissert., Bern (Leipzig)* **1903**, 8); C. Friedheim u. M. K. Hoffmann (*Ber.* **35**, (1902) 792).

Zu S. 891, Ende des ersten Absatzes. — 10. Durch Elektrolyse von geschm. Na_2MoO_4, $Na_6Mo_7O_4$ oder $Ba_3Mo_7O_{24}$ mit höherer Stromdichte. [Näheres s. S. 1460 bei den Molybdaten.] Nicht ganz rein. Ott (*Dissert.*, 11, 14. 15). — 11. Wahrscheinlich beim Rotglühen von MoO_2Cl_2 in CO_2 oder beim Erhitzen in H bei mäßig erhöhter Temp. W. Püttbach (*Ann.* **201**, (1880) 125).

Zu S. 891, Z. 12 v. u. — Nach (10) violettes Kristallpulver. Ott.

Zu S. 891, Z. 11 v. u. — D. 6.34. Stevanović (*Z. Kryst.* **37**, (1903) 254).

Zu S. 891, Z. 8 v. u. — HCl-Gas verflüchtigt beim Erhitzen nicht. Van den Bughe (*Bull. Acad. Belg.* [3] **30**, (1896) 127). — CO_2 zers. in der Wärme. Hoffmann (*a. a. O.*, 10); Friedheim u. Hoffmann. — CCl_4 gibt bei 250° $MoCl_4$. A. Michael u. A. Murphy jr. (*Am. Chem. J.* **44**, 365; *C.-B.* **1910** II, 1865.)

Zu S. 891, letzte Zeile. — $Fe_2(SO_4)_3$ oxydiert zu MoO_3. Hoffmann; Friedheim u. Hoffmann.

Zu S. 892, vor Abschnitt b). — Zur Oxydation zu MoO_3 gebrauchter O gef. 12.59, 12.47, 12.50, 12.57 (maßanalytisch), 12.31, 12.35, 12.39, 12.41, 12.78 (indirekt)% (ber. 12.50). — Durch Elektrolyse von Na_2MoO_4 nach Auskochen mit verd. HCl gef. 24.91% O, von $Na_6Mo_7O_{24}$ nach Auskochen mit W. und NH_3 74.89 Mo, 25.10 O, von $Ba_3Mo_7O_4$ nach Auskochen mit HCl 24.91 O (ber. 74.42 Mo, 25.58 O). Ott.

b) *Hydroxyde.* β) MoO_2,H_2O. — Zu S. 892, Z. 6 v. u. — 3. Aus wss. H_2MoO_4 (2 Mol.) und $AsH(CH_3)_2$ (1 Mol.) im geschlossenen Rohr. W. M. Dehn u. B. B. Wilcox (*Am. Chem. J.* **35**, (1906) 29).

D. Zwischen MoO_2 und MoO_3 liegende Oxyde. a) *Olivengrünes Molybdänoxyd.* — Zu S. 893, Ende. — Löst man 2 g MoO_3 in NH_3, versetzt mit H_2SO_4, verd. mit W. auf 100 ccm und elektrolysiert mit 0.5 Amp./qdm zwischen Platinelektroden, so hat die olivgrüne Fl. an platiniertem Pt das Potential —0.03 Volt (Hg_2SO_4-Elektrode). J. Reich (*Elektrolyt. Reduktion von Nitrokörpern mit Mo als H-Überträger, Dissert., München* [Techn. Hochschule] **1910**, 15).

b) *Molybdänblau. Allgemeines und von wechselnder Zusammensetzung.* — Zu S. 894, Z. 6 v. o. — Taucht man Blei in eine wie unter D, a) hergestellte MoO_3-Lsg., so setzt sich bald ein blauer Beschlag ab, der sich allmählich verstärkt. Reich (*Dissert.*, 16). Die elektrolytische Reduktion von MoO_3-Lsg. (2 g und 11 g H_2SO_4 in 100 ccm) mit 0.49 Volt (0.005 Amp./qdm) ergibt einen blauen Beschlag (Mo_2O_5) auf Pt-Drahtnetz. Reich (*Dissert.*, 229). [Einw. höherer Stromdichten s. bei D, a) (vorher).]

Zu S. 894, Ende des ersten Absatzes. — [Über blaue Verbb. vgl. a. S. 924 und 928, sowie Nachträge dazu auf S. 1467 bis 1469.]

e) Mo_2O_5. α) *Wasserfrei.* — Zu S. 894, Z. 10 v. u. — Zers. Ameisensäure beim Erwärmen katalytisch unter B. von CO_2, H; CO, H_2O; Formaldehyd, CO_2, H_2O. Hauptsächlich werden CO_2 und H gebildet. P. Sabatier u. A. Mailhe (*Compt. rend.* **152**, 1212; *C.-B.* **1911** II, 16).

E. MoO_3. Molybdäntrioxyd. a) *Wasserfrei.* — Zu S. 898, Z. 6 v. u. — Erhitzt man $24MoO_3,P_2O_5$ mit der auf $18MoO_3,P_2O_5$ ber. Menge H_3PO_4-Lsg. auf 140° im Schießrohr, so wird eine reichliche mikrokristallinische Ausscheidung erhalten, die vielleicht eine neue Molybdänsäure ist. Sie hat silbrigen Farbenton, verliert nach dem Trocknen auf Fließpapier bei 150° nicht an Gewicht, ist l. in NH_3 erst nach längerem Kochen. F. Elias (*Beiträge z. Kenntnis der gelben Phosphormolybdate, Dissert., Bern* **1906**, 43).

α) *Bildung und Darstellung.* — Zu S. 898, Z. 2 v. u. — 1. [Vgl. a. das chemische Verhalten des Mo (S. 1449).] Bei der Verbrennung des Mo durch Na_2O_2 entstehen

181.5 Kal.; bei der Vereinigung von MoO_2 und O 38700 cal. auf 1 g-Mol. W. G. Mixter (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **29**, 488; *C.-B.* **1910** II, 370). — 1ª. Röstet man [vgl. S. 878] das käufliche Ammoniummolybdat ($(NH_4)_6Mo_7O_{24},4H_2O$), so wird etwas reduziert. Man erhitzt deshalb das Roh-Prod. in O auf Dunkelrotglut 4 bis 5 Stunden in einem schwer schmelzbaren Rohr. Muthmann (*Ann.* **238**, (1887) 117); L. Ott (*Elektrolyse geschm. Molybdate u. Vanadate, Dissert., München* [Techn. Hochschule] **1911**, 4).

γ) *Physikalische Eigenschaften.* — Zu S. 899, Ende des vorletzten Absatzes. — Leitfähigkeit von molybdänsäurehaltigen Gemischen: A. Miolati (*J. prakt. Chem.* [2] **77**, 417; *C.-B.* **1908** II, 26). [Näheres später unter d, β).] Gepulverte Molybdänsäure, die zu Pastillen gepreßt ist, gibt einen Thermostrom in der Richtung des Temp.-Gefälles. A. Iljeff (*J. russ. phys. Ges.* **40**, 220; *C.-B.* **1908** II, 1407).

δ) *Chemisches Verhalten.* — 3. *Gegen Wasserstoff.* — Zu S. 900, Z. 2 in diesem Abschnitt. — Um Mo zu erhalten, muß man ganz fein pulvern und (0.3 g) 2 bis 3 Stunden intensiv glühen. Ott (*Dissert.*, 6).

4. *Gegen Metalle.* — Zu S. 900, Z. 11 v. u. — Blei, Sn und Hg reduzieren die Lsg. von Mo in HCl zu $MoCl_3$. Eine 3.5%ige MoO_3-Lsg. in 9 n. HCl wird durch Pb zuerst grün, dann braun und schließlich rot; die Reduktion ist nach 5 Tagen beendet. Sn wirkt noch schneller. Mit Hg muß kräftig durchgeschüttelt werden, da sonst HgCl weitere Reduktion verhindert. Am besten wird das Hg von Zeit zu Zeit erneuert. A. Chilesotti (*Z. Elektrochem.* **12**, (1906) 159).

7. *Gegen Halogene und deren Verbindungen.* — Zu S. 901, Z. 3 von Abschnitt 7. — Eine Mischung von Cl und CO gibt bei Dunkelrotglut $MoCl_5$. Quantin (*Compt. rend.* **104**, (1887) 223).

Zu S. 901, Z. 7 von Abschnitt 7. — S_2Cl_2 gibt beim Erhitzen flüchtiges Molybdänoxychlorid. Roy D. Hall (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 1244).

Zu S. 901, Z. 17 v. u. — CCl_4 gibt $MoCl_5$ bei Rotglut, Quantin; bei 510°, Camboulives (*Compt. rend.* **150**, 175; *C.-B.* **1910** I, 989); bei etwa 280°. Eine Lsg. von Cl in CCl_4 liefert bei 200° ein gelbgrünes Oxychlorid, gemischt mit unverändertem MoO_3; bei 225° ein Gemisch gelber und grüner Verbb. (wahrscheinlich MoO_2Cl_2 und $MoOCl_4$; bei 240° $MoCl_5$. A. Michael u. A. Murphy jr. (*Am. Chem. J.* **44**, 365; *C.-B.* **1910** II, 1865).

Zu S. 901, Z. 16 v. u. — Läßt man alkoh. HCl längere Zeit auf MoO_3 einwirken [vgl. a. unter Mo und Cl], so färbt sich der A. grün. Die Färbung verstärkt sich bei längerem Digerieren, ebenso wird der Aldehydgeruch immer intensiver. Aus dem grünen alkoh. Filtrat läßt sich kein krist. Körper isolieren. Die beim Eindampfen zurückbleibende dunkelgrüne gallertartige Masse ist nur teilweise l. in W. mit brauner Farbe; während die ursprüngliche grüne Lsg. bei Zusatz von W. sofort braun wird. Bei Zusatz von Pyridinchlorhydrat entsteht ein Doppelsalz. [Vgl. unter Mo und C.] B. Kalischer (*Zur Kenntnis der Halogenide des höherwert. W u. Mo, Dissert., Berlin* **1902**, 40). Digeriert man alkoh. HBr mit MoO_3 am Rückflußkühler, so tritt kein Aldehydgeruch auf, eine Reduktion erscheint demnach unwahrscheinlich. Das gelbliche Filtrat ist molybdänhaltig. Aus der Lsg. läßt sich kein krist. Prod. erhalten, beim Versetzen mit Pyridinbromhydrat scheiden sich erst nach wochenlangem Stehen unter dem Exsikkator kleine sternförmige Kristalle, die Molybdän, Brom und einen organischen Rest enthalten, in sehr geringer Menge ab. Wss. konz. HBr bildet mit MoO_3 eine tief braune schwer filtrierbare Lsg., die bei Zusatz von W. blau wird. Aus der Lsg. läßt sich nichts isolieren; selbst nach Versetzen mit KBr krist. KBr unverändert wieder aus. Dagegen liefert die Lsg. nach weiterem Sättigen mit gasförmigem HBr bei Zusatz von Pyridinbromhydrat eine braune grob körnige M., die an der Luft unbeständig ist und große Mengen von HBr auch nach dem Trocknen abgibt. Kalischer (*Dissert.*, 42).

9. *Gegen Kohle und Kohlenstoffverbindungen.* — Zu S. 902, Z. 3 v. u. in diesem Abschnitt. — Vgl. a. bei den Molybdänrhodanid-Verbb. auf S. 967 und 1487.

10. *Elektrolyse von Schmelzen und Lösungen.* — So lies auf S. 902 statt „10. Verschiedenes". [„Verschiedenes" wird 11.] Dann füge an. — [Zu diesem Abschnitt gehört auch S. 902, Z. 10 bis 8 v. u.] [Vgl. ferner die Molybdate.] — Geschm. MoO_3 liefert bei der Elektrolyse schwarzes Mo_3O_8 an der Kathode. Buff u. Wöhler (*Ann.* **110**, (1859) 264). [Vgl. a. (4) unter g) auf S. 895]. — Die Lsg. von MoO_3 in konz. H_2SO_4, Grothus (*Ann. Chim.* **58**, (1806) 10), in HFl, Gore (*Quart. J. Sc.* **6**, (1869) 319), färbt sich an der Kathode blau. Aus ganz schwach saurer Lsg. von MoO_3 in H_2SO_4 scheidet sich Mo [wohl nur an Hg-Kathode] quantitativ ab, bei 3 n. H_2SO_4 in der Lsg. nicht oder in geringer Menge. A. Chilesotti (*Z. Elektrochem.* **12**, (1906) 154). — Reduziert man eine Aufschwemmung von Molybdänsäure in W. elektrolytisch, so erhält man eine blaue Lsg. J. Terwelp (*Beiträge z. Elektrochem. der Molybdate, Dissert., Berlin* **1903**, 23). — Die Elektrolyse von MoO_3 in HFl an Hg-Kathode gibt bei 5 Amp./qcm Molybdänamalgam. Férée (*Compt. rend.* **122**, (1896) 733). Vgl. a. Myers (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 1124; *Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 112). [Näheres s. ds. Handb. V, **2**.]

Elektrolysiert man mit Hg-Kathode eine *Lsg. von MoO_3 in konz. HCl*, die durch Verdünnen auf 3.35% Mo in 9 n. HCl gebracht ist, als Kathoden-Fl. (Anoden-Fl. 9 n. HCl) mit 0.023, 0.047 und 0.094 Amp./qcm, so entsteht eine rote Lsg. von $MoCl_3$. [Vgl. (4) unter b, α) auf S. 937.] Die gesamte Stromausbeute nimmt mit Abnahme der Stromdichte zu (38% bei 0.023 Amp. gegen 20% bei 0.094 Amp.). Je geringer die Stromdichte ist, desto länger ist die Periode (10, 35, 71 Min.), in der die Stromausnutzung quantitativ ist. Andererseits sinkt vom Beginn der Entw. von H an die Stromausbeute um so schneller, je größer die Stromdichte ist. Mit Zunahme des Gehalts der Lsg. an MoO_3 nimmt die Stromausbeute zu, aber viel langsamer als sie bei Erhöhung der Stromdichte abnimmt. Wird die Konz. der HCl kleiner, so sinkt zunächst die Stromausbeute stark, ist bei den Konzz. 6 n., 5 n. und 4 n. fast konstant und steigt bei weiterer Verd. wieder (bis zu 1.8 n. von 19% auf 30.35%). Es scheint also eine Änderung des Reduktionsmechanismus einzutreten. Wahrscheinlich entsteht bei geringer HCl-Konz. besonders leicht Mo-Amalgam, das stärker reduziert als Hg, und dessen Wrkg. eine Funktion seiner Konz. ist; zuletzt allerdings kann die Zunahme seiner Konz. nicht mehr die Wrkg. der Verarmung der Lsg. an MoO_3 aufheben. Die erste schnelle Abnahme der Stromausbeute ist sehr wahrscheinlich durch die B. einer unl. Verb. auf der Kathode bedingt, die als Diaphragma wirkt und die Reduktion verhindert. Je höher die Temp. wird, um so schneller und mit um so höherer Ausbeute erfolgt die Reduktion zu Mo^{III}. An Kathoden aus Pt, Sn und Pb ist die Stromausbeute viel höher als an Hg. Sie ist in 9 n. HCl (3.5% MoO_3, 0.042 Amp. qcm) an Pb am besten (fast 100%), während in 4 n. HCl die Reduktions-Wrkg. in der Reihenfolge Sn und Pb, glattes Pt, Hg, platiniertes Pt abnimmt (an Sn und an Pb erfolgt die Reduktion mit vollständiger Stromausbeute bis zum Verbrauch des größten Teils des Depolarisators). Auf die Reduktion an Pb hat die Konz. der HCl keinen Einfluß. An platiniertem Pt geht die Reduktion nur bis zu Mo^{V}, aber viel schneller als an blankem. Chilesotti (*a. a. O.*, 148). Die Unterschiede des Verlaufs der Rk. an Hg und an Pt sind nur quantitativ. Die Hemmung und die Beschleunigung der Reduktion von MoO_3 und von MoX_5-Verbb. sind durch Änderungen des Kathodenzustandes und wahrscheinlich durch Einfluß geringer Mengen Mo^{II} zu erklären. Am platinierten Platin wird die sekundäre Reduktion des MoO_3 durch H zu MoX_5 durch die Kontaktwirkung des Platinschwarzes so begünstigt,

daß sie bei einem viel tieferen Potential als an den anderen Metallen quantitativ erfolgt. Die weitere Reduktion des MoX_5 bleibt dagegen aus, weil das niedrige Potential, bei dem die Entw. von H erfolgt, die Erreichung eines genügend hohen Kathodenpotentials hindert. Auch die angreifbaren Kathoden aus Sn und Pb wirken katalytisch auf die Reduktion. Dies scheint eng verknüpft zu sein mit der Anwesenheit von Sn- und Pb-Ionen in der Lsg. und mit dem chemischen Reduktionsvermögen dieser Metalle. Auch die Potentialverhältnisse dieser Kathoden [Näheres im Original] machen es wahrscheinlich, daß bei nicht zu hoher Stromstärke die Stromarbeit, mindestens teilweise, in der Entladung der Metallionen besteht, die im neutralen Zustande den Depolarisator chemisch reduzieren. Doch schließt dieses nicht aus, daß die Reduktion gleichzeitig durch den der Kathode angelagerten H bewirkt wird, und daß deshalb diese Kathoden entweder durch die Überspannung oder katalytisch günstig wirken. Chilesotti (*a. a. O.*, 208). Bei der Elektrolyse von 3.5% MoO_3 in 9 n. HCl steigt das Potential von Pt gegen die Lsg. zunächst von —1.025 bis zu etwa —0.8 Volt regelmäßig an und springt dann plötzlich auf —0.49 Volt. Der Knickpunkt entspricht der vollständigen Umwandlung von Mo^{VI} in Mo^{V}. Aus der smaragdgrünen Lsg. können nach der Konzentration unter Zusatz von KCl grüne Kristalle, wohl Doppelverbb. des $MoOCl_3$, erhalten werden. Der Anstieg des Potentials auf —0.49 Volt, nach dem die Kurve nur sehr langsam steigt, um erst nach fast beendeter Reduktion schnell von —0.45 auf —0.40 Volt zu springen, entspricht dem Auftreten von Mo^{III}-Ionen, deren Zunahme nur einen sehr geringen Anstieg des Potentials bewirken kann, da nur sehr wenig im Gleichgewicht mit der komplexen Verb. stehen. Für Mo^{IV} ist in der Kurve kein Knick vorhanden. Existiert eine solche Verb., so muß sie sehr unbeständig sein. Mit der Verd. der HCl steigt die Leichtigkeit der Reduktion; das Potential wird stärker positiv. Nach dem ersten Sprung (bei —0.70 bzw. —0.75 Volt) steigt es auf —0.40 bzw. —0.41 Volt und verläuft dann wie in 9 n. HCl, nur daß der letzte Anstieg viel früher (bei etwa —0.35 bis 0.37 Volt) erfolgt und das Potential schnell auf —0.15 bzw. —0.1 Volt steigt. Der letzte Knickpunkt braucht aber nicht einer Verb. $Mo_2X_7 = MoX_3,MoX_4$ zu entsprechen. Während die Lsg. von Mov in 9 n. HCl grün ist, sind die Lsg. in 4 n. und in 2.7 n. HCl gelbbraun wegen Zers. der Komplexe durch W. Der B. der Mo^{V}-Verb. in 2.7 n. HCl entspricht das Potential —0.65 Volt, dem ersten Auftreten von $MoCl_3$ —0.325 Volt. Die Kurve steigt dann ziemlich schnell an, von etwa —0.3 Volt, der Umwandlung in $MoCl_4$, an noch steiler bis etwa —0.1 Volt, d. h. bis zur B. von $MoCl_2$. Chilesotti (*a. a. O.*, 173).

In H_2SO_4-Lsg. (10%ige Lsg. von Ammoniummolybdat in 30%ig. H_2SO_4) wird MoO_3 an Hg-Kathode zu einer grünen Lsg. des $Mo^{\cdots}$-Sulfats reduziert. Krist. Verbb. konnten aus dieser Lsg. nicht erhalten werden. A. Chilesotti (*Gazz. chim. ital.* **33**, (1903) II, 349). Die Kathoden-Lsg. wird erhalten durch Zers. von Baryummolybdat mit H_2SO_4 oder am besten durch Lösen von Molybdänsesquioxydhydrat in H_2SO_4 und Zusatz von H_2O_2 bis zur völligen Umwandlung des Mo in MoO_3. Chilesotti (*Z. Elektrochem.* **12**, (1906) 150). Die Lsg. mit 3 n. H_2SO_4 verhält sich bei der elektrolytischen Reduktion (0.042 Amp./qcm) mit Hg-Kathode wie die Lsg. in 9 n. HCl [s. oben]. Bei der in 10 n. H_2SO_4 ist die Stromausbeute zunächst 100% (viel höher als in 3 n. H_2SO_4), sinkt dann plötzlich auf etwa 35%, wächst hierauf langsam an und nimmt wieder ab. An Pt ist die Stromausbeute zuerst klein, erreicht nach etwa 40 Minuten ein Maximum und liegt in 3 n. H_2SO_4 höher als in 10 n. H_2SO_4. Der Gang der Reduktion wird durch die Konz. der H_2SO_4 nicht besonders beeinflußt. Am Anfange der Reduktion wird die Platinkathode schwach gelblich; in 3 n. H_2SO_4 entsteht an der Kathode eine blaue Verb., die sehr langsam in Lsg.

geht. An dem löslichen Sn verläuft die Reduktion in H_2SO_4-Lsg. ebenso wie in HCl-Lsg., an dem unl. Pt dagegen ganz anders: an diesem entwickelt sich zuerst H; nach 18 Minuten ist die Stromausbeute 99.24, nach 41 und 73 Min. 100%, nach 88 Min. 93.39%; sie sinkt dann schnell und beträgt nach 239 Min. 0.60%. Die H_2SO_4-Lsgg. färben sich bei der Reduktion zuerst blau, dann braun, endlich tief olivengrün und werden an der Luft sehr schnell braunrot. Bei sehr langer Dauer wird, besonders an Pb, auch H_2SO_4 zu H_2S reduziert. A. Chilesotti (*Z. Elektrochem.* **12**, (1906) 161). — *In Oxalsäure-Lsg.* (3.5% MoO_3 in 2 n. Oxalsäure) ist der Reduktionsverlauf ähnlich wie in H_2SO_4-Lsg., nur wirkt außer Pb auch Sn als unl. Anode, sodaß die durch die verschiedenen Kathodenmaterialien verursachten Unterschiede noch weniger hervortreten. Die reduzierten Lsgg. [vgl. a. unter Mo und C, S. 1483] sind intensiv braungelb und undurchsichtig. Sie enthalten stets in Suspension eine kleine Menge roten Pulvers, das sich beim Stehenlassen zu Boden setzt. Die Reduktion geht ebenfalls nicht weiter als bis zu Mo^{III}. Die Oxalsäure wird, wohl weil sie in komplexer Verb. mit Mo vorhanden ist, nicht oder unbedeutend reduziert. An Hg fällt die Stromausbeute von 79.63% nach 9 Min. langsam auf 55.66% nach 128 Min., dann schneller auf 25.16% nach 163 Min., hierauf bzw. von 9.04% nach 220 Min. ganz allmählich. An Pb steigt die Stromausbeute von 91.81% nach 6 Min. auf 97.56% nach 17 Min., dann ganz allmählich auf 100% nach 66 Min., sinkt auf 98.18% nach 91 Min., auf 85.58% nach 111 Min., stark auf 48.16% nach 124 Min. und hierauf langsamer. An Pt nimmt die Stromausbeute zunächst schnell ab (von 53.54% nach 6 Min. auf 28.34% nach 36 Min.), steigt dann zu einem Maximum (91.93% nach 84 Min.) und nimmt schließlich schnell (auf 16.70% nach 175 Min.), dann langsamer ab. Ähnlich ist der Verlauf an Sn: Abfall von 81.48% nach 7 Min. auf 67.05% nach 22 Min., Anstieg auf 93.32% nach 62 Min., dann Abfall auf 26.12% nach 160 Min. und hierauf langsamer. Chilesotti (*a. a. O.*, 164).

Die Lsgg. von MoO_3 in 7 n. bis 9 n. HCl werden im ersten Abschnitt der Elektrolyse smaragdgrün, welche Farbe die komplexen Salze des $MoOCl_3$ zeigen, dann braun und endlich, wohl durch B. von Verbb. $MoCl_3$, nHCl, orangerot. Die Lsgg. in verdünnterer HCl werden nacheinander gelb, dunkelbraun, braunrot und, wenn die Lsg. fast völlig reduziert ist, intensiv olivengrün. Die letzteren Lsgg. enthalten, wie die orangeroten, $MoCl_3$, sind aber sehr unbeständig, sodaß sie selbst in geschlossenen Gefäßen in H-Atmosphäre langsam oxydiert werden (durch Zers. von W.), viel schneller in Berührung mit Pt. Sie werden dabei, auch wenn die Oxydation nicht weit fortgeschritten ist, braunrot. Noch leichter oxydieren sich die tief grünen H_2SO_4-Lsgg. des Mo^{III}. Auch die nach der Reduktion intensiv gelbbraune Lsg. in 2 n. Oxalsäure oxydiert sich. Sie wird dabei allmählich purpurrot. Die der grünen Lsg. von $MoCl_3$ in 4 n. HCl mit dem Potential —0.103 Volt gegen Pt entsprechende orangerote Lsg. zeigt, entsprechend ihrer viel größeren Beständigkeit, —0.436 Volt. In den orangeroten Lsgg. tritt durch Verd. nur eine teilweise Zers. der komplexen Ionen (wahrscheinlich $(MoCl_n)^{n-3}$) ein. Die viel größere Reduktionskraft und leichte Oxydierbarkeit der verd. Lsgg. erklärt sich durch die größere Konz. an nicht komplexen $Mo^{\cdots}$-Ionen, ehe noch MoX_2 auftritt, dessen Menge überhaupt nur sehr klein sein kann. In größerer Menge könnte man letzteres elektrolytisch wohl nur erhalten, wenn man Komplex-B. verwirklichen könnte. Chilesotti (*a. a. O.*, 181).

Zu S. 902, Ende. — Gef. nach (1a) 99.86, 99.87, 99.93% MoO_3: 32.97, 32.97, 33.09 O. Ott. — Das käufliche enthält niederes Oxyd, das durch Glühen höher oxydiert wird. A. Arnfeld (*Beiträge z. Kenntnis der Phosphormolybdate, Dissert., Berlin* **1898**, 19).

b) *Wasserhaltig.* — Gleich hier hinter lies auf S. 903. — α) *Lösungen und Allgemeines.*

Zu S. 903, Z. 3 v. o. — Die wie unter D, a) [S. 1453] hergestellte Lsg. hat bei einer Konz. der H_2SO_4 von 9.5 g in 100 ccm (Hg_2SO_4-Elektrode) das Potential

—0.76 Volt an blankem Pt, —0.91 (—0.72) an platiniertem. Reich (*Dissert.*, 14). Der an Pb sich zuletzt einstellende Wert —0.48 Volt kommt wohl niedrigeren Oxydationsstufen des Mo zu. Reich (*Dissert.*, 16). Reduktionsspannung —0.49 Volt. Reich (*Dissert.*, 20). Der in HNO_3-sauren Lsgg. von $(NH_4)_6Mo_7O_{24},4H_2O$ verschiedener Herkunft bei niedrigeren Tempp. gebildete weiße Nd. wird durch Wolframsäure veranlaßt, die die Molybdänsäure als Nd. mit sich reißt; doch bleibt ein Teil der Wolframsäure noch ungelöst. L. Wöhler u. W. Engels (*Kolloidchem. Beihefte* **1**, 454; *C.-B.* **1910** II, 1194).

γ) *Kristallinisches weißes Molybdäntrioxydhydrat.* γ^2) MoO_3,H_2O. — Zu S. 903, Z. 2 v. u. — Als Nd. in großen Mengen, wenn man eine Lsg. von 1 Mol. Li_2O,MoO_3 mit 7 Mol. HNO_3 (D. 1.20) auf dem Wasserbade erwärmt. Nach innigem Verrühren mit W. und Stehenlassen in weißen langen Nadeln. M. Brand (*Über Molybdate, Sulfomolybdate u. Phosphormolybdate des Li, Dissert., Bern* **1905**, 31); Ephraim u. Brand (*Z. anorg. Chem.* **64**, 258; *C.-B.* **1909** II, 2131).

Zu S. 904. Ende des ersten Absatzes. — Ist isomer mit $MoO_3,2H_2O$. Dies wird durch die Verschiedenheit der Komplexe mit Weinsäure und mit H_2O_2 [s. bei Mo und C] bestätigt. A. Mazzucchelli u. M. Borghi (*Gazz. chim. ital.* **40**, (1910) II, 254).

Zu S. 904, Ende von Abschnitt γ). — Gef. 88.60% MoO_3, 11.44% H_2O (ber. 88.56, 11.44). Brand; Ephraim u. Brand.

δ) *Kristallinisches gelbes Molybdäntrioxydhydrat.* $MoO_3,2H_2O$. — Zu S. 904, Z. 19 v. u. — 5. Bildet sich bei der Elektrolyse von Molybdat-Lsg. mit Diaphragma im Anodenraum. Terwelp (*Dissert.*, 21). [Näheres bei den Molybdaten (S. 1460).]

Zu S. 904, Z. 10 v. u. — Die Ebene der optischen Achsen steht senkrecht auf {010}. Verflüchtigt sich bei Rotglut vollständig. A. de Schulten (*Bull. soc. franç. minér.* **26**, (1903) 6).

Zu S. 905, vor Abschnitt c). — Gef. (an Kristallen, die sich bei einige Jahre langem Stehen einer Lsg. von Ammoniummolybdat in HNO_3 abgeschieden hatten) 20.00% H_2O (ber. 20.01). De Schulten.

c) *Kolloid.* — Zu S. 905, Ende von Abschnitt c). — Molybdänsäure ist in sauren Lsgg. der Molybdate kolloid gelöst. Auch die Lsg. des kristallisierten Dihydrats ist mindestens teilweise kolloid. Bei genügender Konz. der Lsg. sind die Teilchen ultramikroskopisch sichtbar. Die Molybdänsäure erinnert in ihrem Verhalten, namentlich auch bezüglich Dialysierbarkeit und Alterungserscheinungen stark an die Kieselsäure. Kolloide, mit kolloider Molybdänsäure gemischte Wolframsäure flockt durch Säuren gemeinsam mit einem Teil der Molybdänsäure (doch um so langsamer, je weniger Wolframsäure vorhanden ist) aus, während kolloide Molybdänsäure allein durch Säuren nicht ausflockt. Durch verd. Gelatine-Lsg. wird Molybdänsäure als Kolloid-Verb. ausgeflockt. Kolloide Wolframsäure hindert schon in geringer Menge diese Ausflockung bzw. löst das ausgeflockte Kolloid. L. Wöhler (*Z. Elektrochem.* **16**, (1910) 693); L. Wöhler u. W. Engels (*Kolloidchem. Beihefte* **1**, 454; *C.-B.* **1910** II, 1195).

d) *Verbindungen.* α) *Mit Basen. Molybdate.* — Zu S. 905, Z. 1 des letzten Absatzes. — Durch Einw. von geschm. KNO_3 oder $NaNO_3$ auf Mo. [Näheres s. S. 1450.] Lederer.

Zu S. 905, Z. 3 v. u. — *Natriumdimolybdat* zerfällt bei Umsetzung mit Erdalkalichloriden und mit $MgCl_2$ stets in Mono- und Paramolybdat, am einfachsten nach $4[R_2O,2MoO_3] = R_2O,MoO_3 + 3R_2O,7MoO_3$. Bei der Umsetzung mit $CaCl_2$ mengt sich dem $CaMoO_4$ sehr wenig, bei der mit $SrCl_2$ schon mehr $3R''O,7MoO_3$ bei; bei der mit $BaCl_2$ tritt als erstes Prod. reines $3BaO,7MoO_3$ auf, und erst dann scheidet sich $BaMoO_4$ ab. F. Westphal (*Beiträge z. Kenntnis der molybdänsauren Salze, Dissert., Berlin* **1895**, 52). — Für die *Paramolybdate* ist die Formel $3R_2O,7MoO_3$ wahrscheinlicher als $5R_2O,12MoO_3$, wenn man die durchschnittlichen Analysenergebnisse der bei Umsetzung von Ammoniumparamolybdat mit den Chloriden des K, Ba, Sr, Ca, Mg

entstehenden Doppelverbb. [oder Mischkristalle] in Betracht zieht. Statt der Mischungen der Paramolybdate, die bei Umsetzung des Ammoniumparamolybdats durch andere Metallsalze entstehen, wenn in der Kälte gearbeitet und über H_2SO_4 konz. wird, können vielleicht ganz andere Sättigungsstufen erhalten werden, wenn man die gemischten Lsgg. lange in verschlossenen Gefäßen stehen läßt, da sich Ammoniumparamolybdat selbst in der Kälte unter B. von Tri-, in der Hitze unter B. von Tetramolybdat zers., woneben vermutlich in beiden Fällen Dimolybdat auftritt. Westphal (*Dissert.*, 44). Nach der Umsetzung von Rubidiumparamolybdat mit $BaCl_2$ erscheint die Formel $5Rb_2O,12MoO_3$ richtiger als $3Rb_2O,7MoO_3$. Auf dem von Ullick für die Darst. der Trimolybdate beschriebenen Wege [S. 905 unten] entstehen bei Na, Rb und Cs Paramolybdate. G. Wempe (*Beiträge z. Kenntnis der Molybdate, Dissert., München* [Technische Hochschule] **1911**, 75). Verschiedene Metallparamolybdate sind durch Umsetzung von Natriumparamolybdat mit Metallsalz-Lsgg. zu erhalten. A. Junius (*Beiträge z. Kenntnis der Molybdate, Dissert., Berlin* **1905**, 11). Die Schwerlöslichkeit der Erdalkaliparamolybdate scheint mit dem At.-Gew. der Elemente zuzunehmen. Westphal (*Dissert.*, 52).

Zu S. 906, Z. 1 v. o. — So entstehen bei Na, Rb und Cs nicht *Trimolybdate*, sondern Paramolybdate. Wempe (*Dissert.*, 75). Trimolybdate kristallisieren mehrfach aus den Lsgg. der Tetramolybdate. Wempe (*Dissert.*, 71).

Zu S. 906, Z. 7 v. o. — Die Lsg. der Trimolybdate ist klar und hinterläßt keinen Rückstand; färbt sich mit $K_4Fe(CN)_6$ braun. Nach längerem Aufbewahren der Salze gibt die Lsg. mit $K_4Fe(CN)_6$ schmutzig grüne Färbung. Wempe (*Dissert.*, 23).

Zu S. 906, Z. 10 v. o. — Die Darst.-Weise der *Tetramolybdate* nach Ullick kann [vgl. a. die einzelnen Verbb.] nicht allgemein angewendet werden. Bei Rb und Cs erhält man unter gewissen Bedingungen Tetramolybdate, bei anderer Konz. einfache und zusammengesetzte Trimolybdate. Letztere entstehen auch beim K, Li und Na. Gut krist. Tetramolybdate (des NH_4, Rb, Na) erhält man aus den Lsgg. der normalen Molybdate durch die ber. Menge HCl oder HNO_3 in Prismen des monoklinen oder triklinen Systems; Umsetzung von Alkalitetramolybdaten mit den Salz-Lsgg. anderer Metalle liefert deren Tetramolybdate (wie die des Ba, Tl, Ag). Wempe (*Dissert.*, 69). Durch Titration mit einer Säure unter Anwendung von Methylorange als Indikator lassen sich die Para- und mithin auch die normalen Molybdate in Tetramolybdate überführen. Junius (*Dissert.*, 32). Die Umwandlung ist nur bei $(NH_4)_2MoO_4$ möglich. Wempe (*Dissert.*, 73). Wohl aber liefert die Titration normaler Molybdate mit HCl bis zum Verschwinden des zunächst ausfallenden Trimolybdats Tetramolybdate. Wempe (*Dissert.*, 74). Versetzt man Lsgg. der normalen Molybdate mit der auf das normale Tetramolybdat ber. Menge HCl, so kristallisieren häufig (wie bei Li, Na, Mg) mehrfach oder einfach saure Tetramolybdate. Fügt man zu diesen sauren Lsgg. des NH_4- oder Na-Salzes andere Metallsalz-Lsgg., so erhält man (wie bei K, Rb, Li, Ba, Sr, Ca, Mg, Zn, Cd) ebenfalls saure Tetramolybdate. Wempe (*Dissert.*, 71 u. 72).

Zu S. 906, Z. 7 im zweiten Absatz. — Elektrolyse einer Lsg. von Ammoniummolybdat scheidet Mo auf der Kathode ab. Gahn (*Gilb.* **14**, (1803) 235). Es entsteht ein blauer Nd. Schucht (*Chem. N.* **47**, (1883) 209). Die Lsg. von Ammoniummolybdat in HCl oder Oxalsäure gibt MoO_2-Lsg., die w. stark ammoniakalische $MoO_2.H_2O$ [s. S. 892] auf der Kathode. E. Péchard (*Compt. rend.* **118**, (1894) 804). [Vgl. dazu auch E. F. Smith (*Am. Chem. J.* **7**, (1885) 229); Smith u. Hopkinson (*Am. Chem. J.* **7**, (1885) 90); L. G. Kollock u. E. F. Smith (*J. Am. Chem. Soc.* **23**, (1901) 669, 671; *Z. Elektrochem.* **7**, (1900/01) 957); A. Chilesotti u. A. Rozzi (*Gazz. chim. ital.* **35**, (1905) I, 228).] — Elektrolyse von Molybdat-Lsgg. (10%ige von $(NH_4)_2Mo_2O_{24}.4H_2O$; 2- und 10%ige von $Na_2MoO_4.2H_2O$) ohne Diaphragma

ergibt sehr geringe Einw. An der Kathode scheidet sich ein Nd., meist nur in Spuren, ab. In etwas größeren Mengen erhält man ihn, wenn man mäßig konz. Lsgg. von Ammonium- und Natriummolybdat zwischen einem etwa 50 qcm großen Platinblech als Kathode und einem 10 cm langen dünnen Platindraht als Anode mehrere Tage mit 0.5 bis 1.5 Amp. elektrolysiert. Der Nd., der sich teils von selbst löst, teils nach dem Trocknen leicht von der Kathode zu entfernen ist, gibt nach Waschen mit W. und Trocknen bei 100° 57.05, 64.13, 64.3% Mo; 8.43, 9.27, 9.72% an MoO_3 fehlenden O; 14.12, 17.21, 14.10% H_2O. Er ist nicht einheitlich. Elektrolysiert man mit Diaphragma $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$-Lsg. mit kleiner Anodenstromdichte, so scheiden sich an der Anode sehr bald in k. W. wl., in h. etwas leichter l. Salze von nicht einheitlicher Zus. aus. Meist entsprechen sie $(NH_4)_2Mo_7O_{22},8H_2O$ (gef. 4.2 bis 4.5% NH_3, 83.5 bis 83.8 MoO_3). Die Anoden-Fl. wird bei längerem Stromdurchgang intensiv gelb; im wesentlichen durch B. von $MoO_3,2H_2O$ (gef. nach Umkristallisieren 79.68% MoO_3, ber. 80). Ist die Kathode größer als die Anode, so wird an letzterer nach längerem Stromdurchgang ein gleiches Salz wie vorher erhalten. Die Kathoden-Fl. färbt sich in kurzer Zeit intensiv blau, bis sie alkal. wird und und durch Zers. durch NH_3 ein braunes Oxydhydrat sich abscheidet. Das trotz der intensiven Färbung in kleiner Menge auftretende blaue Prod. ist wohl Mo_5O_{14} bzw. Mo_3O_8. Es kann durch NH_4Cl, Ae., Bzl. oder Ligroin nicht ausgefällt werden, wird durch A. zers. Es ist ll. in W. und reagiert sauer. In alkal. Lsg. wird die Blaufärbung nicht erhalten. Auch Na_2MoO_4-Lsg. gibt im Anodenraum $MoO_3,2H_2O$, das aber nach der Isolierung stets noch Na enthält. Die Kathoden-Fl. wird nur bei Ansäuerung blau. J. Terwelp (*Beiträge z. Elektrochemie der Molybdate, Dissert., Berlin* **1903**, 17). — Die Polymolybdate des Na und Ba geben bei der Elektrolyse ihrer Schmelze MoO_2; Na_2MoO_4 unter Abscheidung von O an der Anode pulverförmiges Mo, niedere Oxyde (MoO und MoO_2) und natriumhaltige schwarze Flitter, die wahrscheinlich ähnlich den Wolframbronzen zusammengesetzt sind, aber nicht rein gewonnen werden konnten. Bei niedriger Stromdichte wird beinahe reines Mo erhalten, bei hoher entstehen Prodd. mit mehr O. [Vgl. a. S. 1446.] L. Ott (*Elektrolyse geschm. Molybdate u. Vanadate, Dissert., München* [Technische Hochschule] **1911**, 12, 15, 23). — Elektrolysiert man MoO_3, das in einem Platintiegel von etwa 15 ccm Inhalt geschm. ist, zwischen einer Anode aus Platinblech und einer Kathode aus Eisenblech (2 cm Abstand) mit 2 Amp. und 3 Volt bei etwa 750°, so treten in der Schmelze schwarzbraune Schlieren auf und wird an der Kathode eine bleibaumartige grauschwarze M. abgeschieden. Sie enthält 8% bis 10% O, ist also ein nicht trennbares Gemisch von Mo und niederen Oxyden, die aus dem zuerst abgeschiedenen fein verteilten Mo durch Oxydation an der Anode (wohin es durch Konvektionsströme geführt wird) und an der Oberfläche der Schmelze entstehen. Die Schmelze enthielt noch viel solcher Prodd. Sie gibt eine stark alkal. Lsg., die beim Ansäuern mit HCl blau wird. Wird die noch alkal. Lsg. eingedampft, geglüht und geschm., so schwimmen in der Schmelze Flocken, die nach dem Herausnehmen schwarz erstarren. Bei 8 Amp. und 6 bis 7 Volt entstehen schwarze metallische Flitter (Molybdänbronzen?) und violette Kristalle von MoO_2; bei 1 Amp. und 3 Volt (Anode Platindraht) dunkle Flocken, die in Wasser schwarzes schwammiges Aussehen haben und nur ganz wenig MoO_2 enthalten (das getrocknete grauschwarze Pulver enthielt 5.72% O). Elektrolyse mit Diaphragma (die mangels eines geeigneten Tiegelmaterials nur unvollkommen durchgeführt werden konnte) ergibt schwarze Flitter mit 10.5% bis 12% O. K_2MoO_4 wird sich wie Na_2MoO_4 verhalten; $(NH_4)_2MoO_4$ wird beim Schmelzen zers. Ott (*Dissert.*, 7). Elektrolysiert man die Schmelze von 2 Mol. Na_2CO_3 und 1 MoO_3 bei etwa 700° zwischen einem getriebenen Eisentiegel (4.5 cm hoch, 6 cm weit) als Kathode und einem Eisendraht als Anode mit 2 Amp. und 3 Volt (7 Stunden), so erhält man ein grauschwarzes amorphes Pulver mit 3.23% O und sehr wenig Fe, das sich durch Lösungsmittel nicht entfernen läßt. Geschm. Pb als Kathode nimmt kein Mo auf. Ott (*Dissert.*, 16). Aus der Schmelze von $K_2Na_4(MoO_4)_3$ erhält man bei etwa 750° zwischen Platintiegel als Anode und Eisenblech als Kathode mit 5 Amp. und 4 Volt nach dem Auskochen mit W. ein amorphes Pulver, das im W. zum Teil Flocken bildet, und schwarze metallische Flitter, die noch K und Na enthielten, nicht rein gewonnen werden konnten und 24% O aufwiesen. Ott (*Dissert.*, 18). Die Schmelze von $Na_6Mo_7O_{24}$ (3 Mol. Na_2CO_3 und 7 Mol. MoO_3) liefert nach Elektrolyse zwischen

Platinelektroden bei etwa 750° mit 7 Amp. und etwa 6 Volt an der Kathode Klumpen, die nach dem Emporziehen, Entfernen (alle 5 bis 10 Min.), Auskochen mit W. und h. NH_3 ein violettes Kristallpulver von MoO_2 hinterlassen. Bei Elektrolyse mit $D_{K, qcm}$ = 40 Amp. (Kathode Platindraht von 0.5 mm Durchmesser, I = 20 Amp.) wird MoO_2 zu MoO_3 reoxydiert. Ott (*Dissert.*, 13). $Ba_3Mo_7O_{24}$ liefert bei etwa 750° mit 8 Amp. und 5 bis 6 Volt (4 Stunden) Prodd., die nach mehrmaligem Auskochen mit verd. HCl Kristallpulver von MoO_2 hinterlassen. Ähnliche Ergebnisse sind wahrscheinlich mit Di-, Tri-, Tetra-, Penta- und Hexamolybdaten zu erhalten. Ott (*Dissert.*, 15). Vor dem Gebläse bei etwa 900° geschm. Zinkmolybdat gibt bei der Elektrolyse zwischen Platinblech-Anode und Eisenblechkathode mit 4 Amp. und 5 Volt (2 Stunden, starkes Schäumen) Massen (alle 5 Min. entfernt), die nach mehrmaligem Auskochen mit verd. HCl ein eisengraues Kristallpulver mit 22.88% O hinterlassen, und die selbst nach stundenlangem Auskochen mit HCl noch etwas Zn enthalten. Ott (*Dissert.*, 19). Stromausbeute (Mittel aus 5 Verss.) 82.12%. Ott (*Dissert.*, 21). — [Weiteres über elektrolytische Reduktion bei MoO_3 (S. 1455), bei Mo_3O_8, $5H_2O$ (S. 896) und bei Mo und Cl (S. 1470).]

Zu S. 906, Z. 12 im zweiten Absatz. — Säuren fällen je nach der Natur der Base des Molybdats ein säurereicheres Salz entweder direkt oder nach vorheriger Ausscheidung von MoO_3, das wieder in Lsg. geht. [Vgl. bei $(NH_4)_2O.9MoO_3$, $17H_2O$ (S. 1463).] F. Westphal (*Beiträge z. Kenntnis der molybdänsauren Salze, Dissert., Berlin* **1895**, 26).

Zu S. 907, Anfang des letzten Absatzes. — Na reduziert geschm. Na_2MoO_4 nicht, außer wenn es durch Elektrolyse [s. vorher] fein verteilt und ohne Möglichkeit, sich zu oxydieren, abgeschieden wird. Ott (*Dissert.*, 20).

Zu S. 908, Ende der ersten Absatzes. — KSCN gibt in der sauren Lsg. eines Molybdats keine Farbenänderung, färbt bei Ggw. eines Reduktionsmittels (z. B. $SnCl_2$) violettrot. Die Färbung kann nicht auf die B. eines persauren Salzes zurückgeführt werden. Die entstehende Fl. wird durch W. zers. und durch gewisse Substanzen (Weinsäure, Oxalsäure) entfärbt. C. Bongiovanni (*Gazz. chim. ital.* **38** II, 299; *C.-B.* **1908** II, 1255; *Boll. Chim. Farm.* **49**, 789; *C.-B.* **1910** II, 1889). — Gallussäure und Gerbsäure geben mit saurer Ammoniummolybdat-Lsg. weingelbe bis tief dunkelbraune Färbung. E. Kedesdy (*Mitt. Materialpr.-Amt* **25**, 268; *C.-B.* **1908** I, 991). Tannin färbt orangegelb. M. Emm.-Pozzi-Escot (*Bull. soc. chim.* [4] **9**, 812; *C.-B.* **1911** II, 1377). — Salicylsäure gibt mit Natriummolybdat in sehr konz. Lsg. einen Nd., bei etwa 20-facher Verd. nicht. J. H. Muller (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, 1506; *C.-B.* **1911** II, 1337). Dioxymaleinsäure färbt Molybdate rot. Fenton (*Proc. Chem. Soc.* **24**, 133; *C.-B.* **1908** II, 497). — m-Nitrobenzoesäure fällt Ammoniummolybdat-Lsg. nicht. A. C. Neish (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 787). — [Über die Rkk. der Tetramolybdate s. a. unter $(NH_4)_2O,4MO_3,2H_2O$ (S. 1464).]

β) *Verbindungen mit Säuren.* — Zu S. 908, Z. 2 im vorletzten Absatz. — Die Anzahl der Mol. MoO_3, die eine Säure addieren kann, wenn sie mit einer Lsg. von Molybdänsäure in Berührung gebracht wird, scheint abhängig zu sein von der Anzahl $(OH)'$, die in ihrem Anion enthalten ist. Jede OH-Gruppe nimmt 2 Mol. MoO_3 in Anspruch. A. Miolati (*J. prakt. Chem.* [2] **77**, (1908) 446).

Zu S. 908, Z. 11 v. u. — Fügt man weißes MoO_3,H_2O zu Weinsäure, so erhält diese eine Drehungssteigerung bis zu einem Verhältnis $5MoO_3$, $C_4H_6O_6$. Die besondere Neigung der Weinsäure zur Komplex-B. mit MoO_3 zeigt sich darin, daß selbst bei einem Überschuß von Jodsäure sämtliches MoO_3 an der Weinsäure bleibt (obwohl Jodsäure an sich sehr wohl zur B. von Komplexen mit MoO_3 befähigt ist), wie die Drehung der Lsgg. beweist. [Über die Drehung von Gemischen von Phosphorsäure, Weinsäure und Molybdänsäure siehe das Original.] A. Mazzucchelli (*Atti dei Linc.* [5] **19**, (1910) II, 439; *C.-B.* **1911** I, 381). [Vgl. ferner unter Mo und C (S. 1484).]

Zu S. 908, Z. 7 v. u. — [Über Perjodmolybdänsäure s. unter Mo und J (S. 1477).]

Zu S. 908, Z. 5 v. u. — Das Ergebnis kann für verd. Lsgg. bestätigt werden. Für die Existenz von 24 MoO_3,P_2O_5 ist wahrscheinlich eine geringere Verd. notwendig oder die Ggw. von starken Mineralsäuren. Richtungsänderungen in der Kurve der spez. Leitfähigkeit von Na_2HPO_4-Lsg., die mit wachsenden Mengen MoO_3 versetzt wird, entsprechen den Verhältnissen $MoO_3 : P_2O_5 = 5 : 1$ und $= 16 : 1$. Miolati (*a. a. O.*, 422). [Weiteres unter Mo und P.]

Zu S. 908, Z. 4 v. u. — Einfluß der Komplex-B. auf Raumerfüllung und Lichtbrechung gelöster Körper, untersucht an Komplexen von $MoO_3,2H_2O$ mit Phosphor-, Arsen-, Jodsäure usw.: E. Rimbach u. R. Wintgen (*Z. physik. Chem.* **74**, 233; *C.-B.* **1910** II, 940).

F. Permolybdänsäuren.

Auf S. 909 lies unter b):

b) *Ozomolybdänsäuren.* MoO_3,nH_2O_2. α) *Allgemeines.* — Messungen der Gefrierpunktserniedrigungen [Zahlen im Original] der Lsgg. von gelbem $MoO_3,2H_2O$ (analog verhält sich weißes aus $MoO_4(CH_3)_2$ dargestelltes MoO_3,H_2O) bei steigendem Zusatz von H_2O_2 ergeben, daß die Monozomolybdänsäure bis zum Verhältnis $1MoO_3 : 1H_2O_2$ in der Lsg. polymerisiert ist zu $(MoO_4)_8$. Bei steigenden Mengen H_2O_2 bildet sich wohl Diozomolybdänsäure, die sich hydrolysiert. Höhere Persäuren als MoO_5 entstehen jedenfalls nicht. $MoO_3,2H_2O_2$ bildet sich als komplexes Anion wohl bei Zugabe von HJO_3 zu MoO_3,H_2O_2. A. Mazzucchelli u. G. Zangrilli (*Gazz. chim. ital.* **40**, (1910) II, 65).

β) $2MoO_3,H_2O_2,H_2O$. — Nun folgt Abschnitt c) von S. 909.

γ) $MoO_3,H_2O_2,1^1/_2H_2O$. *Bzw.* $H_2MoO_5,1^1/_2H_2O$. — Nun folgt Abschnitt b) von S. 909.

Am Schluß von S. 909 ist einzufügen:

c) *Permolybdate.* — Durch Einw. von H_2O_2 auf Molybdate. [Näheres bei den einzelnen Verbb.] Gelbe Salze von Mo_2O_7,H_2O entstehen durch Einw. von Perboraten auf Molybdate. J. Bruhat u. H. Dubois (*Compt. rend.* **140**, 506; *C.-B.* **1905** I, 853).

d) *Komplexe von Ozomolybdänsäuren mit aktiven Säuren.* — Das Sinken des Rotationsvermögens von $(NH_4)_2H_4C_4O_6,MoO_3$ auf Zusatz von H_2O_2 beruht auf der B. von Ozomolybdotartrat, dessen Anion wohl $(MoO_3,H_2O_2)H_4C_4O_6$ ist. Setzt man H_2O_2 zu einem Gemisch von $MoO_3,2H_2O$ und Weinsäure, so steigt das Drehungsvermögen bis zur B. von $4MO_3,H_6C_4O_6,4H_2O_2$, bei Verwendung von MoO_3,H_2O bis zu $5MoO_3,H_6C_4O_6,4H_2O_2$. [Näheres unter Mo und C.] A. Mazzucchelli u. M. Borghi (*Gazz. chim. ital.* **40**, (1910) II, 241). [Im Original auch Verss. mit Molybdomalaten.]

Molybdän und Stickstoff.

A. Molybdännitride. a) *Von unbestimmter Zusammensetzung.* — Zu S. 910, Z. 5 v. o. — 2. Mo reagiert viel langsamer als Cr mit NH_3 bei 850°; nur ein kleiner Teil wird in Nitrid verwandelt. Henderson u. Galletly (*J. Soc. Chem. Ind.* **27**, 387; *C.-B.* **1908** II, 15). — 3. Schm. man Mo (des Handels) durch den Lichtbogen in N oder NH_3, so erhält man graubraune poröse Massen von Mo-N-Verbb. W. Lederer (*Darst. u. Unters. reinen geschm. Molybdäns, Dissert., München* [Techn. Hochschule] **1911**, 31). — 4. Man erhitzt Mo-O-Verbb. in Ggw. reduzierender Gase mit N unter Druck, z. B. MoO_3 auf 500° bis 600° mit gleichen Teilen H und N unter 60 Atm. Es sind verwendbar die Oxyde, Hydroxyde, Gemische von Oxyden mit Mo, wie sie z. B. bei unvollständiger Reduktion höherer Oxyde entstehen, Molybdate. Erhitzen in der Leere gibt Mo. — Liefern mit H oder Wasserdampf NH_3, dessen fortdauernde Darst. so möglich ist. Badische Anilin- u. Soda-Fabrik (*D. R.-P.* 246554 (1910); *Chem. Ztg.* **36**, (1912) *Rep.*, 291).

D. Molybdän, Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff. c) *Molybdäntrioxyd-Ammoniake.* — Gleich hier hinter ist auf S. 912 einzufügen. — [Ein wesentlicher Unter-

schied zwischen diesen Verbb., ausser vielleicht zwischen $\varkappa$) (S. 913) und denen des Abschnitts d) besteht nicht.]

ϑ) $18MoO_3,14NH_3,3H_2O_2,18H_2O$. — Zu S. 913, Abschnitt ϑ). — [Die Verb. gehört als ε) auf S. 919. Infolgedessen wird Verb. ι) auf S. 913 ϑ), Verb. $\varkappa$) dagegen ι).

d) *Ammoniummolybdate.* — Auf S. 914 ist hinter d, α) einzufügen:

$\alpha\alpha$) $(NH_4)_2O,9MoO_3,17H_2O$(?). — Die Mutterlauge, die aus der h. konz. Lsg. des Ammoniumparamolybdats nach der Abscheidung von $(NH_4)_2O,4MO_3$ bleibt, enthält $(NH_4)_2O$ und MoO_3 im Mol.-Verhältnis 1 : 9. — Man trägt eine 18%ige Lsg. von Ammoniumparamolybdat $[3(NH_4)_2O,7MoO_3,4H_2O]$ in der Kälte in verd. HCl (D. 1.1) so lange ein, bis ein dauernder Nd. entsteht, löst diesen durch tropfenweisen Zusatz von HCl, läßt über konz. H_2SO_4 stehen, saugt ab, wäscht mit k. W. und trocknet zwischen Fließpapier. — Nadelförmige Kriställchen. — Gef. 3.20 u. 3.17% $(NH_4)_2O$, 78.12 u. 78.08 MoO_3 (ber. 3.15, 78.35) F. Westphal (*Beiträge z. Kenntnis der molybdänsauren Salze, Dissert., Berlin* **1895**, 22 u. 26).

Versetzt man umgekehrt Ammoniumparamolybdat-Lsg. mit HCl, bis der Nd. dauernd bleibt, so gibt die klare Lsg. warzenförmige Aggregate. — Gef. bei einem Prod. 9.12 u. 9.23% $(NH_4)_2O$, 82.13 u. 82.12 MoO_3; bei einem andern 8.62 u. 8.73 $(NH_4)_2O$, 81.23 u. 81.28 MoO_3, sodaß also das Mol.-Verhältnis $(NH_4)_2O : MoO_3 : H_2O$ in dem einen Falle = 1 : 3.27 : 2.77, in dem andern 1 : 3.38 : 3.35 ist. Demnach liegen (auch bei $(NH_4)_2O : MoO_3$ = 1 : 9) jedenfalls Gemenge oder verschiedene saure Salze vor. Westphal.

Auf S. 914 ist hinter d, β) einzufügen:

$\beta\alpha$) $(NH_4)_2O,7MoO_3,8H_2O$(?). — Bildet sich vielleicht bei der Elektrolyse von $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$-Lsg. mit Diaphragma an der Anode. J. Terwelp (*Beiträge z. Elektrochem. der Molybdate, Dissert., Berlin* **1903**, 20). [Näheres bei den Molybdaten (S. 1460).]

γ) $(NH_4)_2O,4MO_3$. — Hier hinter lies auf S. 914 gleich [γ^1) und γ^2) dort werden γ^2) und γ^3)]:

γ^1) *Wasserfrei.* — 1. Man löst größere Mengen Ammoniumparamolybdat in wenig h. W. über freier Flamme, läßt stehen und saugt ab. Die Mutterlauge enthält $(NH_4)_2 : MoO_3$ im Mol.-Verhältnis 1 : 9. Westphal (*Dissert.*, 21). — 2. Man erhitzt eine h. gesättigte 54%ige Lsg. von Ammoniumparamolybdat $2^1/_2$ Stunden bei 150° im geschlossenen Rohr und läßt erkalten. — 3. Man erhitzt 13.5%ige Lsg. ebenso auf 200°. Das Glas wird lebhaft angegriffen. — 4. Man behandelt 27%ige Lsg. wie bei (2). Neben γ^1) entstehen geringe Mengen seidenglänzender, vermutlich aus dem Trimolybdat bestehender Gebilde. Beim Öffnen des Rohres tritt, ebenso wie bei (2) und (3), Geruch nach NH_3 nicht auf. Die Mutterlauge enthält $(NH_4)_2O : MoO_3$ im Mol.-Verhältnis 1 : 1.77. Sie gibt beim Stehen in offenen Gefäßen und beim Erwärmen NH_3 ab und liefert schließlich das gewöhnliche Ammoniumparamolybdat. Westphal (*Dissert.*, 23). — 5. Entsteht auch aus ζ) oder η^1) [s. diese] bei 150°. Westphal (*Dissert.*, 15). — Nach (1) weißer mikrokristallinischer Nd., so gut wie unl. in k. W., wl. in h. W. Nach (2) bis (4) prismatische Nadeln, nach (4) zu warzenförmigen Aggregaten vereinigt. Westphal.

		Westphal				
	nach	(1)		(2)		(4)
$(NH_4)_2O$	8.29	8.82	8.59	8.90	8.83	
MoO_3	91.71	91.14	91.49	91.43	91.35	91.91
$(NH_4)_2O,4MoO_3$	100.00	99.96	100.08	100.33	100.18	

Die für (4) angegebene Zahl bezieht sich auf die prismatischen Nadeln. Die Durchschnittsprobe, die also auch seidenglänzende Nadeln enthielt, wies 89.56 u. 87.90% MoO_3 auf. Westphal.

γ^2) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Zu S. 914, Ende von Abschnitt d. γ^1). — Die Beschreibung des Äußern der von Berlin erhaltenen Verb. paßt auf $(NH_4)_2Mo_3O_{10},H_2O$, auch

der Gehalt an MoO_3 (ber. 86.56%). Westphal (*Dissert.*, 29, Fußnote). — 1. Man läßt zu der schwach w. Lsg. von 100 g käuflichem Ammoniumparamolybdat unter beständigem Umrühren 28 ccm HCl, die in 1 ccm 0.1993 g HCl enthält, fließen, wobei der anfangs entstehende Nd. beim jeweiligen Umrühren verschwindet, und läßt stehen. Die Mutterlauge wird weiter mit 10 ccm HCl behandelt. Diese Kristalle sind etwas kleiner als die ersten. Die End-Lsg. ist frei von Mo. Man wäscht die Kristalle mehrmals mit k. W. und trocknet durch Durchsaugen von Luft. Ausbeute 86 g (ber. 94.1). — 2. Man setzt zu der auf Zimmertemp. abgekühlten Lsg. so lange HCl unter ständigem Rühren, bis die Methylorange enthaltende Lsg. sich rötet, und läßt einige Stunden stehen. — 3. Stärker konz. Lsgg. liefern, wenn auch nicht immer, kleine farblose Nadeln. Läßt sich schlechter absaugen und waschen als nach (1) und (2). Zu konz. Lsgg. liefern Trimolybdat. [S. dieses.] — Farblose prismatische, jedenfalls trikline Kristalle, nach (2) größer (bis 4 mm) als nach (1); nach (3) farblose Nadeln wie nach Berlin. Schmeckt scharf metallisch. Hält sich im gut verkorkten Glase jahrelang. An der Luft ziemlich beständig. Wird beim Erhitzen durch die reduzierende Wrkg. des NH_3 blaugrün; hinterläßt bei schwachem Glühen reines MoO_3. L. in W. klar und ohne Rückstand; nach (3) ll. mit gelblichem Ton unter Ausscheidung eines weißen amorphen Rückstandes. In 100 ccm W. lösen sich (im Apparat von van't Hoff) bei 15° 3.5200 g (D. 1.03), bei 18° 3.6711 g (D. 1.04), bei 32° 4.5961 g (D. 1.05). Über 35° w. W. scheidet $(NH_4)_2O$, $3MoO_3,H_2O$ [s. dieses] ab. G. Wempe (*Beiträge zur Kenntnis der Molybdate, Dissert., München* [Technische Hochsch.] **1911**, 10). Äquivalentleitfähigkeit Λ der wss. Lsg. der Verb. nach (1) bei den Verdd. v in l, bezogen auf 1 g-Aeq.:

v	10	20	40
Λ	73.2	98.8	120.4

Wempe (*Dissert.*, 67). Die Lsg. rötet Methylorange und Lackmus. Säuren geben keine Ndd. $BaCl_2$ liefert eine weiße Fällung, l. in verd. Säuren und im Überschuß des Molybdats; $MgSO_4$ erst nach Zusatz von NH_3 einen Nd., unl. in NH_4Cl. $SnCl_2$ fällt grün, rauchende $SnCl_2$-Lsg. einen weißen käsigen Nd., l. in $SnCl_2$. Saure $FeSO_4$-Lsg. fällt weißbläulich. $K_4Fe(CN)_6$ gibt rotbraune Färbung [nach Ullick (*Ann.* **144**, (1867) 223) charakteristisch für die Tetramolybdate], bei Zusatz von HCl einen rotbraunen dicken Nd., l. in NH_3 zu einer hellen grünen Fl. $K_4Fe(CN)_3$ verändert nicht, gibt nach Zusatz von HCl einen hellroten Nd., l. in NH_3. $AgNO_3$ fällt einen weißen käsigen Nd., der allmählich gelb wird, l. in NH_3, in HNO_3 und im Überschuß des Molybdats. Wempe (*Dissert.*, 13).

		Wempe				
		nach	(1)		(2)	(3)
$(NH_4)_2O$	7.84	8.01	7.84		7.90	
MoO_3	86.75	86.40	86.64	86.92	86.37	86.92
H_2O	5.42					
$(NH_4)_2O,4MoO_3,2H_2O$	100.01					

γ^3) *Mit 2.5 Mol. H_2O.* — Zu S. 914, Z. 2 von Abschnitt d,γ^2). — Man setzt zur sd. h. Lsg. von Ammoniumparamolybdat h. verd. HCl, filtriert schnell durch einen Heißwassertrichter und läßt erkalten. — Erbsengroße, stark lichtbrechende Kristalle. Westphal (*Dissert.*, 28).

Zu S. 914, Ende von Abschnitt d,γ^2). — Gef. 7.49 u. 7.84 $(NH_4)_2O$, 85.33 u. 85.21 MoO_3 (ber. 7.72, 85.58). Westphal.

δ) $(NH_4)_2O,3MoO_3,H_2O$. — Zu S. 914, Z. 7 v. u. (Ende von Darst. (1)). — Aus der einigermaßen konz. Lsg. von η^1) auch bei etwa 20° in ein bis zwei Monaten. NH_3 wird nicht abgegeben. [Näheres bei η^1).] Westphal (*Dissert.*, 16).

Zu S. 914, Z. 4 v. u. — 3. Nimmt man bei der Darst. von γ^2) eine zu konz. Ammoniummolybdat-Lsg., so erstarrt die Fl. bei Zusatz von starker HCl zu einem weißen schmierigen Brei, der sich schlecht absaugen und abwaschen läßt und an der Luft unter teilweiser Reduktion leicht blau anläuft. Er wird auf dem Wasserbade vorsichtig getrocknet. WEMPE (*Dissert.*, 12). — 4. Eine auf 40° unter Umrühren erhitzte gesättigte Lsg. von γ^2) scheidet große Mengen eines weißen amorphen Nd. ab. WEMPE (*Dissert.*, 14).

Zu S. 914, Ende. — Nach (1) weiße seidenglänzende zu Warzen vereinigte Nädelchen. WESTPHAL. Nach (3) wl. in k. W., sll. in h. W. zu einer klaren Fl. Nach (4) ll. in k. W. unter B. von Schlieren, noch leichter l. in h. W. zu einer gelb grünlichen Fl. $K_4Fe(CN)_6$ färbt rotbraun, nach längerer Aufbewahrung der Verb. im geschlossenen Glase grün. WEMPE. — [S. a. oben unter α^α).]

Zu S. 915, Ende des ersten Absatzes:

		WEMPE		
	nach	(1)		(2)
$(NH_4)_2O$	10.36	12.87		10.05
MoO_3	83.20	83.63	83.30	86.24
H_2O	6.44			
$(NH_4)_2O,3MoO_3,H_2O$	100.00			

Das Mol.-Verhältnis bei BERLIN ist $(NH_4)_2O : MoO_3 = 1 : 2.9$. WESTPHAL (*Dissert.*, 19, Fußnote).

ζ) $5(NH_4)_2O,12MoO_3$. — Gleich hier hinter ist auf S. 915 einzufügen. — [Ist wie η) *Ammoniumparamolybdat.* Die meisten Eigenschaften von η) gelten auch für ζ).] Die einfachere Gleichung für die Zers. bei 150° zu δ) spricht dafür, daß dem Ammoniumparamolybdat eher die Formel ζ) als η^1) zukommt. WESTPHAL (*Dissert.*, 15).

η) $3(NH_4)_2O,7MoO_3$. η^1) *Mit 4 Mol. H_2O.* — Zu S. 915, Z. 2 v. u. im ersten Absatz von η^1). — Verliert über P_2O_5 oder konz. H_2SO_4 (in 2 Monaten) die Hälfte des H_2O (gef. 3.01 und 3.11%; bei 2 bis 3 g in 12½ Stunden), bei 90° (ebenso wie ζ^2)) das gesamte (gef. 6.47 und 6.49%). Bei höherer Temp. entwickelt sich NH_3, bis 150° ganz allmählich. Bei 150° gehen 1.2 Mol. $(NH_4)_2O$ (bei ζ^2) 2.1 Mol.) fort unter B. von γ^1); gef. Gesamtgewichtsverlust (bei 2 bis 3 g nach 9½ Stunden) 11.19 und 11.15%, wovon 6.47 und 6.49% H_2O. Über 190° ist die Abgabe von NH_3 begleitet von einer Dunkelfärbung der M., da durch die reduzierende Wrkg. des NH_3 niedere Oxyde des Mo entstehen. Bei 230° (2 bis 3 g Substanz in 20 Stunden) gef. 18.07 und 18.10% Gesamtgewichtsverlust. WESTPHAL (*Dissert.*, 13).

Zu S. 915, Ende des ersten Absatzes von η^1). — Aus der frisch bereiteten k. gesättigten Lsg. dialysiert Dimolybdat, während eine Fl., die saurer als das Ausgangsprod. ist, zurückbleibt. [Zahlen im Original.] WESTPHAL (*Dissert.*, 21). Beim längeren Stehen der Lsg. bildet sich Di- und Trimolybdat. Läßt man eine einigermaßen konz. Lsg. bei etwa 20° ein bis zwei Monate stehen [vgl. oben bei δ)], so enthalten die abgesaugten und auf Thon getrockneten Kristalle auf 7 Mol. $(NH_4)_2O$ 20 Mol. MoO_3 [Analysenzahlen im Original]. Da aber an NH_3 reichere Mutterlauge anhaftet, liegt wohl verunreinigtes Trimolybdat vor. Die Zers. verläuft also nach: $3(NH_4)_2O,7MoO_3 = (NH_4)_2O,3MoO_3 + 2[(NH_4)_2O,2MoO_3]$, oder nach: $5(NH_4)_2O,12MoO_3 = 2[(NH_4)_2O,3MoO_3] + 3[(NH_4)_2O,2MoO_3]$. Gef. aus 1 Mol. Ammoniumparamolybdat 2.6 Mol. Dimolybdat in der Mutterlauge, sodaß ein Rückschluß auf die Formel der ersten Verb. nicht möglich ist. WESTPHAL (*Dissert.*, 16). Beim Erhitzen der Lsg. bildet sich $(NH_4)_2O,4MoO_3$ [s. dieses], und an der Luft unter Abgabe von NH_3 eine molybdänreichere Verb. als η^1) [s. α^α)], im geschlossenen Rohr ohne Verlust an NH_3 ein Prod., das basischer als η^1) ist. Gef. $(NH_4)_2O : MoO_3 = 1 : 1.77$. Die Gleichungen wären: $3(NH_4)_2O,7MoO_3 = (NH_4)_2O,4MoO_3 + 2(NH_4)_2O,3MoO_3$, oder $5(NH_4)_2O,12MoO_3 = (NH_4)_2O,$

$4MoO_3 + 4[(NH_4)_2O,2MoO_3]$. Das zweite Prod. ist nicht faßbar, da selbst eine ammoniakalische Lsg. von MoO_3 beim Verdunsten stets NH_3 abgibt und η^1) liefert. WESTPHAL (*Dissert.*, 21). Bei der Umsetzung mit anderen Chloriden (des K, Ba, Sr, Ca, Mg) bilden sich Mischkristalle m $[3(NH_4)_2O,7MoO_3]$, n $[3R''O,7MoO_3]$. WESTPHAL (*Dissert.*, 44). [Näheres später.]

Zu S. 915, Ende. — Mehrmals umkristallisiertes käufliches Salz gab 8.23 u. 8.25% NH_3, 81.42 u. 81.47 MoO_3 (ber. 8.28, 81.5). J. TERWELP (*Beiträge z. Elektrochemie der Molybdate, Dissert., Berlin* **1903**, 6).

ϑ) $(NH_4)_2O,2MoO_3$. ϑ^2) *Mit 1 Mol.* H_2O. — Zu S. 916, Z. 2 von Abschnitt ϑ^2). — Über die B. aus der Lsg. von η^1) s. oben.

e) *Ammoniumpermolybdate.* β) $3(NH_4)_2O,5MoO_3,2MoO_4,6H_2O$. — Zu S. 918, Anfang des zweiten Absatzes. — Potential (in n/5. Lsg., bezogen auf aktiven O; gegen die Hg,HgCl, n. KCl-Elektrode) nach MAZZUCCHELLI u. BARBERO (*Atti dei Linc.* [5] **15**, (1906) II, 39):

	große Pt-Elektrode	kleine Pt-Elektrode	Au-Elektrode
nach 1 Stunde	—0.841	—0.832	—0.852
„ 5 Stunden	—0.832	—0.841	—0.832
„ 10 Stunden	—0.827	—0.827	—0.824

γ) NH_4MoO_4. $[(NH_4)_2O,MoO_3,MoO_4.]$ γ^1) *Wasserfrei.* — Zu S. 918, Z. 2 von Abschnitt γ^1). — Hellgelbe monokline Kristalle mit b{010}, m{110} und q{011}, nach b vollkommen spaltbar. [Kristallographische Einzelheiten im Original und bei P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 728.] FOCK (*Z. Kryst.* **22**, (1894) 29).

Auf S. 919 ist vor Molybdän und Schwefel einzufügen:

ε) $14NH_3,18MoO_3,3H_2O_2,18H_2O$. — [Hierher Verb. ϑ) von S. 913.]

Molybdän und Schwefel.

A. Molybdänsulfide. a) Mo_2S_3. *Molybdänsesquisulfid.* — Zu S. 919, Z. 5 von Abschnitt A, a). — Man erhitzt Molybdänglanz, der vorher mit HCl ausgekocht ist, in Mischung mit CaO und $CaFl_2$ im Flammenbogen mit 110 Volt und 600 bis 800 Amp. in einem kathodischen Graphittiegel (Anode Graphitstab). Man erhält eine steinartige Schlacke, die von einer großen Zahl von kleinen Molybdänkugeln durchsetzt ist, neben sehr schön ausgebildeten Kristallen der Verb. Die Beimengungen werden durch Behandlung mit konz. HCl und durch Schlämmen entfernt. Bei Verwendung geringerer Mengen elektrischer Energie (30 bis 40 Volt, 70 bis 100 Amp.) entsteht Mo [s. S. 880] in ziemlich guter Ausbeute. W. MUTHMANN, L. WEISS u. A. MAI (*Ann.* **355**, (1907) 111).

Zu S. 919, Z. 6 von Abschnitt A, a). — Blauschwarze Kriställchen mit rechtwinkligen Formen, gewöhnlich zu Drusen und Stöcken verwachsen. MUTHMANN, WEISS u. MAI.

Zu S. 919, letzte Zeile von Abschnitt A, a). — Konz. HCl greift nicht an. MUTHMANN, WEISS u. MAI.

Zu S. 919, Ende von A, a). — Gef. 64.43% Mo, 31.09 S, 3.18 Fe, 0.81 Si, zusammen 99.51. MUTHMANN, WEISS u. MAI.

b) MoS_2. *Molybdändisulfid.* — Zu S. 919, Z. 7 v. u., Darst. (3). — Man schm. 4 g K_2CO_3 mit 6 g S in einem Porzellantiegel, fügt nach dem Erkalten 1 g MoO_3 hinzu, erhitzt wieder im gut bedeckten Tiegel bis zum völligen Schmelzen, setzt nach dem Erkalten noch 1 g MoO_3 zu, erhitzt auf helle Rotglut und wiederholt dies, bis 5 oder 6 g MoO_3 verbraucht sind. Nimmt man die ganze Menge MoO_3 auf einmal, so ist es schwierig, eine gute Schmelze zu erhalten.

Laugen mit h. W. läßt Kristalle der Verb. zurück. A. de Schulten (*Bull. soc. franç. minér.* **12**, (1889) 545).

Zu S. 920, Z. 2 v. o. — Bläulich bleigraue metallglänzende mkr. undurchsichtige hexagonale oder trigonale Tafeln, die sich fettig anfühlen und auf Papier abfärben. D.^{15} 5.06. De Schulten.

Zu S. 920, Z. 5 des zweiten Absatzes. — Molybdänglanz leitet elektrisch schlecht. G. Cesàro (*Bull. Acad. Belg.* **1904**, 115; *Z. Kryst.* **42**, (1907) 200). Thermokraft: Weiss u. Königsberger (*Physikal. Z.* **10**, (1909) 956; *C.-B.* **1910** I, 323).

Zu S. 920, Z. 6 des zweiten Absatzes. — Im Funkenspektrum treten die Linien des S nicht auf, selbst nicht bei Anwendung eines starken Kondensators. Außer den lebhaftesten des Mo [vgl. S. 1448] werden auch ohne Kondensator fast alle folgenden sichtbar: 585.7, 579.1, 575.0, 568.8, 564.9, 563.1, 536.0, 486.8, 482.9, 481.8, 475.8, 473.1, 470.7, 453.6, 447.5, 443.4, 441.2, 438.0, 432.6, 427.7. A. de Gramont (*Bull. soc. franç. minér.* **18**, (1895) 274). Die gelbgrünliche Flamme gibt ein kontinuierliches, aber von B und F begrenztes Spektrum. Die Phosphorsalzperle ist in der Reduktionsflamme blau, die Boraxperle in der Oxydationsflamme h. gelb, k. farblos. A. Cossa (*Atti dei Linc. Trans.* [3] **1**, (8771); *Z. Kryst.* **2**, (1878) 206). — Unschmelzbar in der Oxydations- und Reduktionsflamme des mit w. Luft gespeisten Lötrohrs; vor dem mit O gespeisten schm. es unter B. gelblichweißer Dämpfe und eines weißen kristallinischen Beschlags. G. Spezia (*Atti di Torino* **22**, (1887); *Z. Kryst.* **14**, (1888) 503).

Zu S. 920, Ende des zweiten Absatzes. — Geht im elektrischen Funken in weißes Oxyd über. De Gramont. Oxydiert sich beim Erhitzen in O unter Feuererscheinung. L. in sd. konz. H_2SO_4 nur wenig und nur, wenn organische Verunreinigungen reduzieren. Beschlägt sich in $AuCl_3$-Lsg. mit Gold. Cossa.

Zu S. 920, Ende von Abschnitt b). — Gef. aus 1.002 g Molybdänglanz 0.9068 g MoO_3 (ber. 0.9002). De Schulten.

C. Molybdän, Schwefel und Sauerstoff. a) *Molybdänsulfate.* β) *Neutral.*(?) — Zu S. 923, Ende von Abschnitt C, a. β). — $Mo^{\cdots}$-Sulfat in Lsg. erhält man bei der Elektrolyse von MoO_3 in H_2SO_4-Lsg. [S. 1456]. Konnte krist. nicht gewonnen werden. A. Chilesotti (*Gazz. chim. ital.* **33**, (1903) II, 349; *Z. Elektrochem.* **12**, (1906) 161).

d) *Molybdänylmolybdänschwefelsäure.* — Gleich hier hinter lies auf S. 924:

α) $2MoO_2,7MoO_3,7SO_3,xH_2O$. — [Nun folgt Abschnitt d) auf S. 924.] Dann füge an:

β) *Molybdänylmolybdänsulfate.* — Hierzu Z. 6 bis zu Ende des Absatzes von e, α) auf S. 924 und das Folgende. — Die Verbb. $3NH_3,MoO_2,7MoO_3,SO_3,10H_2O$ (I) und $5NH_3,MoO_2,7MoO_3,SO_3,8H_2O$ (II) [vgl. aber unter D, c) (S. 1468)] entstehen gleichzeitig, wenn man die blaue Lsg. mit NH_3 neutralisiert, I bildet sich allein, wenn man genau gegen Lackmus neutralisiert und die Lsg., die 6.30% MoO_3 und 22.28% H_2SO_4 enthält, nicht mit mehr als dem doppeltem Vol. W. verd. Wird I in W. gelöst und mit überschüssigem NH_3 versetzt, so entsteht nur II. Verd. man 5 ccm blaue Lsg. (6.30% MoO_3, 22.28% H_2SO_4) mit 20 ccm W. und versetzt mit 3.25 ccm NH_3, D. 0.96, (4 ccm sind zur völligen Neutralisation nötig), so sieht man u. Mk. die Verb. I, die sich aber während der Beobachtung in II verwandelt. Überschreitet man den Neutralisationspunkt, so geht die Menge von I schnell zurück. Bei 4.25 ccm NH_3 ist noch viel I und wenig II vorhanden; dagegen bei 4.4 ccm NH_4 nur noch II. M. K. Hoffmann (*Zur Analyse der niederen Molybdänoxydverbindungen u. Beiträge zur Chemie der Salze derselben. Dissert., Bern (Leipzig)* **1903**, 26). Genauer als die Vorschrift von Péchard ist folgende: Man löst 20 g MoO_3 in kleinen Anteilen in 100 ccm konz. fast sd. H_2SO_4, wobei Entweichen von SO_3-Dämpfen möglichst vermieden wird, dekantiert vom Ungelösten, läßt erkalten, wobei sich Molybdänschwefelsäure nicht ausscheiden soll und die Lsg. durch den Staub der Luft meist blau wird, setzt unter beständigem Rühren und Vermeidung jeder erheblichen Erwärmung 100 ccm abs. A. zu, erhitzt $^1/_2$ Std. in einer Schale auf dem sd. Wasserbad, wobei die Fl., die nicht über 80° bis 90° warm werden darf, tief blau wird, läßt erkalten,

verd. unter Vermeidung jeder Erwärmung langsam mit 200 ccm W., neutralisiert (Tüpfeln auf rotem Lackmuspapier) die Fl., die keine Suspensionen enthalten darf, tropfenweise mit (etwa $^1/_2$ l) NH_3, D. 0.96, unter Einsetzen der Schale in k. W. und sorgfältigem Rühren, wobei sich schon blau glitzernde Kriställchen in der Fl. bilden, läßt in einem hohen Standgefäß die Kristalle sich absetzen und hebert die fast klare Fl. ab. Ausbeute kaum 1 bis 2 g. Beim Trocknen auf Thon an der Luft verlieren die Kristalle ihr schönes Farbenspiel, werden dunkler blau, scheinbar amorph. Zusatz von A. befördert das Absetzen der Kristalle, scheidet aber in zu großen Mengen auch $(NH_4)_2SO_4$ ab. Bei Zusatz von zu viel W. erhält man keine Kristalle. Auch keine besonders guten Ausbeuten erzielt man, wenn man gleiche Mengen Molybdänschwefelsäure, konz. H_2SO_4 und abs. A. unter öfterem Umrühren $^1/_2$ Std. auf dem Wasserbade erwärmt, mit dem gleichen Vol. W. verd., filtriert und wie oben verfährt. Die oben erwähnte Lsg. von gefällter Molybdänsäure in 50%ig. H_2SO_4 kann nicht durch A. reduziert werden, da sie zu verd. ist. Wird eine Lsg. von MoO_3 in konz. H_2SO_4 so lange elektrolysiert, bis sie blau ist, und dann mit NH_3 neutralisiert, so erhält man neben geringen Mengen von Zers.-Prodd. auch die Verbb. I und II, aber nicht in besserer Ausbeute. [Über eine Methode, die eine gute Ausbeute liefert, s. weiter unten bei D, c, γ).] Hoffmann (*Dissert.*, 22).

e) *Molybdänschwefelsäuren.* α) *Verschiedenes.* — Zu S. 924, Z. 6 von Abschnitt e, α). — Gefällte Molybdänsäure ist ll. in H_2SO_4, D. 1.378. M. Rueger-berg u. E. F. Smith (*J. Am. Chem. Soc.* **22**, (1900) 772). Man löst 10 g Ammoniummolybdat in 30 ccm rauchender HCl, kocht, setzt allmählich 10 ccm konz. HNO_3 zu, dampft (zuerst über freier Flamme, dann auf dem Wasserbade) ein und löst in etwa 50%ig. H_2SO_4. Statt Eintragen von MoO_3 in sd. H_2SO_4 besser: Man erhitzt 1 Mol. MoO_3 und 1 Mol. 50%ige H_2SO_4 einige Stunden auf etwa 200° im Schießrohr. Hoffmann (*Dissert.*, 24). Gibt man zu $MoO_3,2H_2O$ oder MoO_3,H_2O steigende Mengen von H_2SO_4, so wächst (nach den Gefrierpunktserniedrigungen) zunächst die Anzahl der Mol. beträchtlich, bleibt aber unterhalb derjenigen von H_2SO_4 allein. Es findet also jedenfalls eine Komplex-B. statt. [Zahlen und Einzelheiten im Original.] A. Mazzucchelli u. G. Zangrilli (*Gazz. chim. ital.* **40**, (1910) II, 71). Molybdänschwefelsäure ist ganz erheblich l. in Wasser. Hoffmann (*Dissert.*, 24).

Am Schlusse von S. 924 ist anzufügen:

f) *Permolybdänschwefelsäure.* — Fügt man H_2O_2 zu den Lsgg. von $MoO_3,2H_2O$ oder MoO_3,H_2O in steigenden Mengen H_2SO_4, so erhält man keine übereinstimmenden Ergebnisse. Mazzucchelli u. Zangrilli. — Die Lsg. von 1 g-Mol. MoO_3 in 10 l n. H_2SO_4, die eine äq. Menge H_2O_2 enthält, hat (gemessen gegen die Hg,Hg_2SO_4, n. H_2SO_4-Elektrode) nach Mazzucchelli u. Barbero (*Atti dei Linc.* [5] **15**, (1906) II, 39) ein Potential von:

	große Pt-Elektrode	kleine Pt-Elektrode	Au-Elektrode
nach 1 Stunde	−1.015	−1.015	−1.034
„ 5 Stunden	−1.006	−1.023	−1.040
„ 8 Stunden	−1.025	−1.008	−1.057

D. Molybdän, Schwefel und Stickstoff. c) *Ammoniummolybdänylmolybdänsulfate.* — Gleich hier hinter lies auf S. 928, Z. 1 v. o. [die dort stehenden Verbb. α) und β) werden γ) und ε)]:

α) *Allgemeines.* — Statt der Péchard'schen Verbb. wurden bei analoger Arbeitsweise β) und γ) [weiter unten] erhalten. Vielleicht existiert nur β), und ist γ) eine lediglich physikalisch verschiedene Modifikation der Verb. β), der je nach der Darst. mehr oder weniger $(NH_4)HSO_4$ anhaftet. Die Péchard'sche Verb. $3NH_3,MoO_2,7MoO_3,SO_3,10H_2O$ geht, wenn sie in der noch sauren oder neutralen Mutterlauge bleibt, bei deren Verdunsten in seine Verb. $5NH_3,MoO_2,7MoO_3,SO_3,8H_2O$ über. Hoffmann (*Dissert.*, 38).

β) $(NH_4)_2O,MoO_2,7MoO_3,SO_3,xH_2O$. — Wird statt c, α) auf S. 928 erhalten. Die durch Reduktion von Molybdänschwefelsäure mit A. [vgl. S. 924 und 1467] entstandene blaue Lsg., die 6.30% MoO_3 und 22.28% H_2SO_4 enthält, wird mit dem doppelten Vol. W. verd. und mit NH_3, D. 0.96, in ganz kleinen Tropfen versetzt, bis Tüpfeln auf rotem Lackmuspapier Blaufärbung ergibt. Die Ausbeute hängt von der Konz. der Lsg. ab: Nimmt man 5 ccm Lsg. ohne Zusatz von W., so sind zur Neutralisation 4 ccm NH_3 nötig und entstehen keine Kristalle, sondern ein schwarzes Pulver. Verd. man mit dem gleichen Vol. W., so bilden sich viel weniger Kristalle als bei Verd. mit dem doppelten Vol. Geht man mit der Verd. weiter, so mischt sich, auch bei sorgfältigem Neutralisieren, γ) bei. [Vgl. a. die Vorschriften auf S. 1467 u. 1468.] Man läßt die Kristalle in einem hohen Standzylinder sich absetzen, befreit sie durch Abhebern von der Fl. und trocknet auf Thon. Man kann (vgl. Analyse (5)) mit 98%ig. A. waschen. — Blaue glitzernde Kristalle, nach dem Trocknen dunkler, stumpfer und scheinbar amorph. Hoffmann (*Dissert.*, 26).

	Hoffmann					
	(1)	(2)	(3)		(4)	(5)
$(NH_4)_2O$	4.15	4.00	2.62	2.66	4.03	3.71
MoO_2	8.85	8.90	9.09	9.04	9.07	8.01 8.03 8.25
MoO_3	68.85	69.49	69.97	70.29	63.14 63.22	65.01
SO_3	5.03	5.46	6.24	6.21	5.64	5.02

	$(NH_4)_2$: MoO_2 : MoO_3 : SO_3 : H_2O
(1)	1.1 : 1 : 7 : 0.92 : 11
(2)	1.09 : 1 : 6.8 : 0.96 : 9.6
(3)	0.71 : 1 : 6.9 : 0.71 : 9.4
(4)	1.2 : 1 : 7 : 1.1 : 17
(5)	1.09 : 1 : 6.9 : 0.96 : 15.4

Hoffmann (*Dissert.*, 29).

γ) $1^1/_2(NH_4)_2O,MoO_2,7MoO_3,SO_3,15H_2O$ [nach Hoffmann] *oder* $3NH_3,MoO_2,7MoO_3,SO_3,10H_2O$ [nach Péchard]. — Wird statt c,β) auf S. 928 erhalten. — Hierher c, α) von S. 928 und das Folgende. — Man löst 50 g Ammoniummolybdat (purissimum des Handels) in 100 ccm konz. H_2SO_4 bei möglichst niedriger Temp., sodaß keine SO_3-Dämpfe entweichen, setzt nach dem Erkalten unter den bei C, d, β) [S. 1467] angegebenen Vorsichtsmaßregeln 150 ccm 96%ig. A. und nach der Reduktion 150 ccm W. hinzu, macht sehr langsam, damit jede Erwärmung vermieden wird, mit NH_3, D. 0.96, alkal., läßt die Kristalle sich absetzen und befreit von der Fl. Ausbeute 10 bis 13 g. Bei dem ersten Zusatz von A. scheidet sich meist $(NH_4)_2SO_4$ ab, das aber nach einiger Zeit sich wieder löst. — Eigenschaften wie β). — Gef. 5.19 u. 5.22% $(NH_4)_2O$, 7.96 und 8.24 MoO_2, 62.95 u. 63.46 MoO_3, 6.11 SO_3, also $(NH_4)_2O : MoO_2 : MoO_3 : SO_3 : H_2O = 1.6 : 1 : 6.8 : 1.2 : 15.1$. — Bei einem Präparat wurde das Mol.-Verhältnis 1.2 : 1 : 6.9 : 0.92 : 10, bei einem mit einem Gemenge von 80%ig. A. und 20%ig. NH_3 gewaschenen 1.03 : 1 : 6.6 : 0.9 : 13.9 erhalten. Hoffmann (*Dissert.*, 25 u. 35).

δ) $2(NH_4)_2O,MoO_2,7MoO_3,SO_3,14H_2O$. — Man fällt die Lsg. von β) mit NH_3. — Gef. 5.99 u. 6.12% $(NH_4)_2O$, 7.96 u. 8.24 MoO_2, 63.19 MoO_3, 6.26 u. 6.29 SO_3, also $(NH_4)_2O : MoO_2 : MoO_3 : SO_3 : H_2O = 1.8 : 1 : 6.9 : 1.2 : 14.1$. Hoffmann (*Dissert.*, 35).

ε) $5NH_3,MoO_2,7MoO_3,SO_3,8H_2O$. — Hierher Verb. c,β) von S. 928. — [Nach den dortigen Darst.-Weisen erhielt Hoffmann γ) bzw. δ).]

Molybdän und Fluor.

A. Molybdänfluoride. c) $MoFl_6$. *Molybdänhexafluorid.* α) *Wasserfrei.* — Zu S. 929, Z. 2 des letzten Absatzes. — Hinter „HFl" ist einzufügen: O. Ruff u. F. Eisner (*Ber.* **38**, (1905) 742).

Molybdän und Chlor.

A. Molybdänchloride. a) $MoCl_2$. *Molybdändichlorid.* — Gleich hier hinter ist auf S. 935 einzufügen. — Die Verb. ist nach Blomstrand und nach W. Muthmann u. W. Nagel (*Ber.* **31**, (1898) 2010) Mo_3Cl_6 bzw. $(Mo_3Cl_4)Cl_2$, *Chloromolybdänchlorid.*

α) *Wasserfrei.* — Zu Darst. (1) im Abschnitt A, a, α) auf S. 935. — $MoCl_3$ wird durch mehrmaliges Hin- und Hersublimieren von $MoCl_5$ in H bei sehr kleiner Flamme erhalten, $MoCl_5$ durch Überleiten von O-freiem Cl über Mo. Das Mo muß frei von Oxyd sein. Luft und Feuchtigkeit sind sorgfältig fernzuhalten. Ausbeute aus 20 g Mo 2 bis 4 g der Verb. Muthmann u. Nagel. Bei der Erhitzung ist ein elektrischer Drahtwiderstandsofen wegen der Möglichkeit der gleichmäßigeren Temp.-Regelung dem Gasverbrennungsofen vorzuziehen. Das Verf. gibt eine sehr wenig befriedigende Ausbeute. Die so dargestellte Verb. enthält meist andere nur durch verd. HNO_3 oder mechanisch entfernbare Molybdänchloride beigemengt. A. Rosenheim u. F. Kohn (*Z. anorg. Chem.* **66**, (1910) 2).

Zu S. 935, Ende des ersten Absatzes von A, a, α). — 5. Durch längeres Erhitzen von Mo_3Cl_6,HCl,$4H_2O$ auf etwa 200°. Glühverlust gef. 18.84% (ber. für HCl,$4H_2O$ 17.81). Rosenheim u. Kohn (*a. a. O.*, 4).

Zu S. 935, Z. 11 v. u. — Die äth. Lsg. leitet den elektrischen Strom nicht, die alkoh. etwas, wohl infolge geringer Mengen HCl, die bei Umsetzung der Verb. mit A. entstehen. An einer Drahtkathode entwickelt sich H und scheidet sich allmählich schwarzes Oxyd ab. W. Hampe (*Chem. Ztg.* **12**, (1888) 5).

Zu S. 935, Z. 10 v. u. — Ll. in konz. HCl, rein tiefgelb (blaugrün bei Beimengung von andern Chloriden); aus der Lsg. beim Einengen auf dem Wasserbade tiefgelbe Kristallnadeln von Mo_3Cl_6,HCl,$4H_2O$ [s. dort]. Rosenheim u. Kohn.

Zu S. 936, Z. 4 v. o. — Gef. 57.91% Mo, 42.37 Cl (ber. 57.49, 42.51). Muthmann u. Nagel.

Auf S. 936 ist vor β) *einzufügen*:

α^2) Mo_3Cl_6,H_2O. — Man erhitzt Mo_3Cl_6,HCl,$4H_2O$ auf 100° bis 130° im HCl-Strom. Bei 130° etwas dunkler gefärbt ohne weitere Zers. — Hellgelb. Rosenheim u. F. Kohn (*a. a. O.*, 4).

		Rosenheim u. Kohn		
Mo	55.52	56.44	55.88	
Cl	41.02	40.90	41.10	41.30
H_2O	3.46		2.74	
Mo_3Cl_6,H_2O	100.00		99.72	

δ) Mo_3Cl_6,$6H_2O$. — Gleich hier hinter ist auf S. 936 einzufügen. — Auf die von Blomstrand angegebene Weise entsteht Mo_3Cl_6,HCl,$4H_2O$ [s. dieses weiter unten]. Rosenheim u. Kohn (*a. a. O.*, 2).

b) $MoCl_3$. *Molybdäntrichlorid.* α) *Wasserfrei.* — Zu S. 937, Ende des zweiten Absatzes. — So gut wie unl. in A. und Äther. Hampe.

β) *Wasserhaltig und Lösungen.* — So lies auf S. 937, Z. 6 v. u. und füge dann Z. 3 v. u. an. — Eine rote Lsg. von $MoCl_3$ entsteht bei der Elektrolyse von MoO_3 in HCl, auch durch rein chemische Einw. von Hg, Sn und Blei. A. Chilesotti (*Z. Elektrochem.* **12**, (1906) 148 u. 159). [Näheres unter MoO_3 (S. 1457 u. 1455).] [Hierzu auch (4) von b, α) auf S. 937.] Bei fortgesetzter Elektrolyse von wss. $MoCl_5$ [s. a. dort] entsteht an der Kathode eine schwarze Lsg. von $MoCl_3$ [?]. Hampe. Die nach (4) unter b, α) auf S. 937 aus der auf 200 ccm verd. Lsg. von 20 g MoO_3 in 150 ccm HCl, D. 1.192, erhaltene rote Lsg. gibt beim Eindampfen auf dem Wasserbad einen amorphen braunen in W. und in A. l. Rückstand, beim Eindunsten über H_2SO_4 einen braunen kristallinischen zerfließlichen. A. Chilesotti (*Atti dei Linc.* [5] **12** II, 22; *Gazz. chim. ital.* **33** II, 349; *C.-B.* **1903** II, 652). Die grüne und die purpurrote Lsg. des $MoCl_3$ enthalten vielleicht zwei isomere Formen der Verb., von denen die grüne dem violetten $CrCl_3$, die rote dem grünen $CrCl_3$ entsprechen würde. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß die gegen Ende der Reduktion sich bildenden kleinen Mengen $MoCl_2$ die Umwandlung in das grüne $MoCl_3$ begünstigen, und daß diese unbeständige Form beim Verschwinden des $MoCl_2$ in die purpurrote übergeht. Chilesotti (*Z. Elektrochem.* **12**, (1906) 182).

c) $MoCl_4$. *Molybdäntetrachlorid.* α) *Wasserfrei.* — Zu S. 938, Z. 3 v. o. — 2. Aus MoO_2 und CCl_4 bei 250°. Waschen mit CCl_4 und Trocknen in der

Leere bis zur Gewichtskonstanz. A. Michael u. A. Murphy jr. (*Am. Chem. J.* **44**, (1910) 365).

Zu S. 938, Z. 4 v. o. — Nach (2) braunes mkr. kristallinisches Pulver. Michael u. Murphy jr.

Zu S. 938, Ende von Abschnitt c, α). — Gef. 59.6% Cl (ber. 59.7). Michael u. Murphy jr.

d) $MoCl_5$. *Molybdänpentachlorid.* — Gleich hier hinter ist auf S. 938 einzufügen. — α) *Wasserfrei.*

Zu S. 938, Z. 14 v. u., Darst. (1). — Um Oxyd aus dem Mo zu entfernen, wird es vor der Behandlung mit Cl im H-Strome geglüht. B. Kalischer (*Zur Kenntnis der Halogenide des höherwert. W und Mo, Dissert., Berlin* **1902**, 38).

Zu S. 938, Z. 12 v. u., Ende von Darst. (1). — Trennt man die oxychloridhaltigen Fraktionen durch eine Reihe kugelförmiger Erweiterungen, die an das Rk.-Rohr angeschm. sind, vom $MoCl_5$, so erhält man leicht die reine Verb. O. Ruff u. F. Eisner (*Ber.* **40**, (1907) 2926). Über das Verhalten von Mo gegen Cl nach Lederer s. S. 1449, unten.

Zu S. 938, nach Darst. (1) im letzten Absatz. — 1 a. Mo ist l. in einem Gemisch von HNO_3 und HCl. Beim Erwärmen entweicht $MoCl_5$ als Gas. W. Lederer (*Unters. u. Darst. reinen geschm. Molybdäns, Dissert., München* [Technische Hochschule] (Erlangen) **1911**, 37).

Zu S. 938, Z. 8 v. u. — 4. Durch Einw. von CCl_4-Dämpfen auf MoO_3 bei 510°. Camboulives (*Compt. rend.* **150**, 175; *C.-B.* **1910** I, 989). [S. a. bei MoO_3 (S. 901 u. 1454).] — 5. Wahrscheinlich am leichtesten rein durch mindestens 3 Stunden lange Einw. einer Lsg. von Cl in CCl_4 auf MoO_3 bei 240° [α]. Auch bei Einw. von Cl-freiem CCl_4 auf MoO_3 oder Mo_3O_8, oder auch von Br-haltigem CCl_4 [β] auf MoO_3. [Einzelheiten und Näheres im Original.] Michael u. Murphy Jr. — 6. In grüner Lsg. bei der Elektrolyse der Lsg. von MoO_3 in HCl. Chilesotti. [Näheres S. 1455.]

Zu S. 938, Z. 3 v. u. — Aus CCl_4 dunkelgrüne feine nadelartige Kristalle. Michael u. Murphy Jr.

Zu S. 938 Z. 2 v. u. — Schmp. 194° bis 195°. Michael u. Murphy Jr.

Zu S. 939, Z. 3 v. o. — Die geschm. Verb. (dunkelrote, in dicken Schichten schwarze Fl.) leitet, wenn Zutritt von Feuchtigkeit ausgeschlossen wird, weder beim Schmp. noch beim Sdp. Hampe (*a. a. O.*, 4).

Zu S. 939, Z. 4 v. o. — An der Luft schnell veränderlich. Michael u. Murphy Jr.

Zu S. 939, Z. 9 v. o. — Äußerst hygroskopisch. Michael u. Murphy Jr. Wegen der starken Hygroskopizität sind selbst gut schließende Gefäße im Exsikkator aufzubewahren. Kalischer (*Dissert.*, 39).

Zu S. 939, Z. 15 v. o. — Die frisch dargestellte Verbindung ist unvollständig l. in W. mit blauer Farbe; die einige Zeit aufbewahrte glatt l. unter Zischen mit brauner Farbe. Kalischer.

Zu S. 939, Z. 16 v. o. — Diese Spaltung ist unwahrscheinlicher als die von J. Nordenskjöld (*Ber.* **34**, (1901) 1572) angegebene in $MoOCl_3$ und HCl. Kalischer.

Zu S. 939, Z. 18 v. o. — Die wss. Lsg., die stark sauer reagiert, also wahrscheinlich ein Oxychlorid und freie HCl enthält, leitet den elektrischen Strom gut. Elektrolysiert man in einem U-förmigen Gefäße, so entsteht an der Anode ein dem MoO_3 entsprechendes Oxychlorid oder MoO_3, nHCl. Diese Verb. setzt sich mit $MoCl_5$ zu Molybdänimolybdat [Mo_3O_8 oder Mo_5O_{14}?] um, dessen blaue Farbe mit der gelbroten der Fl. zuerst ein schmutziges Grün hervorbringt, bald aber rein hervortritt. Ein kleiner Teil des Molybdänimolybdats fällt aus der Lsg. nieder und färbt sich allmählich wieder grünlich. Bei fortgesetzter Elektrolyse wird die Fl. nahe der Anode allmählich gelb bei konz. Lsgg. oder farblos bei verd. Sie enthält dann nur noch MoO_3, n HCl.

An der Kathode findet unter Entw. von H sehr langsam Reduktion statt. Die Fl. wird erst dunkler (KOH gibt dann nicht mehr einen rotbraunen Nd., wie mit $MoCl_5$, sondern einen grauen), zuletzt fast schwarz (KOH fällt schwarzes $Mo(OH)_3$) unter Reduktion zu $MoCl_3$. Aus konz. Lsg. scheidet sich an der Kathode nichts ab, aus sehr verd. ein brauner Überzug von wasserhaltigem Oxyd. Bei großen Elektroden tritt die Entw. von Cl und von H sehr zurück. Wird in einem gewöhnlichen Gefäße, das die Vermischung der Elektroden-Lsgg. gestattet, elektrolysiert, so setzt sich an der Kathode auch blauschwarzes Molybdänimolybdat ab, dessen sich ablösende Teile durch das Cl bald wieder oxydiert werden. Hampe (*a. a. O.*, 5).

Zu S. 939, Z. 19 v. o. — Überschüssiges Alkalihydroxyd bildet $Mo(OH)_4$ und K_2MoO_4, Kalischer; solches in ber. Mengen $MoO(OH)_3$. P. Klason (*Ber.* **34**, (1901) 148).

Zu S. 939, Z. 9 v. u. im ersten Absatz. — Abs. A. und Ae. bilden unter lebhafter Erwärmung HCl bzw. Äthylchlorid. Vielleicht erfolgt die Rk. $2MoCl_5 + 5C_2H_5OH = (C_2H_5O)_5Mo_2Cl_5 + 5HCl$; mit Ae. analog unter B. von Äthylchlorid, oder es entsteht $MoCl_5,C_4H_{10}O$. Die grasgrüne Lsg. in abs. A., die sauer reagiert und mit KOH rotbraunes Tetrahydroxyd gibt, während Kaliummolybdat in Lsg. bleibt, leitet gut und wird bei der Elektrolyse schließlich fast schwarz, wie HCl-Lsg. von Mo_2O_3, während sich an der Kathode nur sehr wenig schwarzes Oxyd abscheidet. Hampe. Die alkoh. Lsg. scheint $MoOCl_3$ zu enthalten, da sie mit Pyridinchlorhydrat grüne Kristalle von $2C_5H_5N.HCl,MoOCl_3$ [s. dieses] gibt. Vielleicht bildet sich aber $MoOCl_3$ erst durch Anziehung von W. aus der Luft. Kalischer (*Dissert.*, 40). — Wenig abs. Ae. bildet unter Erhitzung eine rotbraune, an der Glaswand haftende M.; ein Teil geht mit derselben Farbe in Lsg., bei allmählichem weiteren Zusatz von Ae. auch der Rest; Überschuß von Ae. färbt die Lsg. blaßgrün. Zugleich scheidet sich eine intensiv dunkelgrüne ölige Fl. ab. Sie ist nur durch sehr viel Ae. zu lösen; entwickelt beim Verdunsten unter der Luftpumpe oder in geringer Wärme HCl und hinterläßt einen klebrigen prachtvoll blau gefärbten Überzug (unreines Mo_2O_5?), der sich in W. blau löst; KOH fällt rotbraun. Die braune und die grüne Lsg. reagieren auf Lackmus neutral; Rötung erst an der Luft. Sie leiten elektrisch nicht. Die ölige Fl. leitet etwas unter Entw. von Gas an der Kathode und Braunfärbung. Hampe. — L. in Chloroform und CCl_4 mit brauner Farbe. Setzt man zu den Lsgg. W. (1 Mol. auf 1 Mol. $MoCl_5$), so tritt starke Entw. von HCl auf, die durch Eiskühlung nur gemildert, nicht aufgehoben werden kann (B. von Oxychlorid), und aus der tief grün gewordenen Lsg. scheidet sich ein schwarzgrüner syrupöser Körper ab. Entsteht also ein Hydrat, so ist es sehr labil. Kalischer (*Dissert.*, 40). — L. unter Zischen in vielen organischen Lösungsmitteln (Alkoholen, Äthern, Ketonen, Aldehyden, Säuren, Säureestern, Säureanhydriden, Aminen); auch Zimmtaldehyd usw. wirken darauf ein. Wohl ausgebildete Kristalle konnten nicht beobachtet werden, da die meist dunklen Färbungen hinderlich waren. Wenn feste Gebilde entstehen (wie beim Zimmtaldehyd), so zerfallen sie sehr schnell an der Luft. Salicylsäureester wirkt auf trockenes $MoCl_5$ und seine Lsg. in CCl_4 unter Säureabspaltung beim Erwärmen ein. In der Kälte scheint sich (bei Eiskühlung) ein Additionsprod. zu bilden, das aber schlecht krist. und sehr unbeständig ist. Spaltet man dagegen im Rückflußkühler aus der sd. tief schwarzen Lsg. HCl ab, so erhält man einen schwarzen krist. Körper, der sich schwer trocknen läßt und auch dann noch leicht zusammensintert, sodaß die Analyse Schwierigkeiten bietet. Das Prod. ist nicht rein. Gef. 21.47 und 20.52% Mo, 18.9 und 18.39 Cl. Salicylsäure wirkt gleichfalls unter HCl-Abspaltung ein. Es entsteht ein schwarzer graphitähnlicher Körper, dem viel unveränderte Salicylsäure beigemengt ist. Kalischer (*Dissert.*, 47.)

Zu S. 939, Z. 4 v. u. im ersten Absatz. — L. in einer geringen Menge konz. HCl grün, in größerer rotbraun oder rot. Die konz. HCl-Lsg. wird bei der Elektrolyse an der Kathode viel energischer als die wss. zu $MoCl_3$ reduziert. Auch an der Anode erfolgt die Oxydation zu $MoO_3.nHCl$ schneller ohne B. einer blauer Fl. oder eines Nd. Verd. man mit viel W., so tritt Blaufärbung ein, die nach 5 bis 10 Min. ihre höchste Intensität erlangt. HAMPE.

Zu S. 939, Ende des ersten Absatzes. — Etwas l. in CCl_4. MICHAEL u. MURPHY JR.

Zu S. 939, Ende von Abschnitt A, d):

	nach	MICHAEL u. MURPHY JR. (5. α)		(5. β)
Mo	35.1	35.3	34.9	
Cl	64.8	63.5	64.0	64.8
$MoCl_5$	99.9	98.8	98.9	

Gef. 64.40% Cl (ber. 64.89). RUFF u. EISSNER.

Auf S. 939 füge vor e) ein:

β) *Mit 1 Mol. H_2O.* — Ist, falls es existiert, sehr labil. KALISCHER. [Vgl. oben unter α) auf S. 1472.]

e) $MoCl_6$. *Molybdänhexachlorid(?).* — Zu S. 939, Ende von Abschnitt A, e). — Verdichtet man über $MoCl_5$ im Schießrohr reines Cl, schm. das Rohr zu und erhitzt 96 Stunden auf 100°, so wird das grob kristallinische $MoCl_5$ derb kristallinisch, blättrig. Nach dem Öffnen des Rohres in fl. Luft wird bei —30° fast das gesamte, bei Zimmertemp. sämtliches möglicherweise aufgenommenes Cl wieder abgegeben unter Hinterlassung von reinem Pentachlorid. RUFF u. EISSNER.

Auf S. 939 ist vor Abschnitt B. einzufügen:

A^a. Molybdän, Chlor und Wasserstoff. a) Mo_3Cl_6,HCl,4H_2O. *Bzw.* [$Mo_3Cl_6.H_2O$], HCl,3H_2O. — Man löst reines Mo_3Cl_6 in konz. HCl, engt auf dem Wasserbade ein und krist. aus HCl, D. 1.12, um. — Tief gelbe Nadeln. In HCl-Atm. völlig haltbar. Gibt an der Luft unter Grünfärbung schnell HCl ab, nimmt aber dann beim Überleiten von HCl wieder die ursprüngliche gelbe Farbe an. Verliert beim Erhitzen im HCl-Strom auf 100° bis 130° HCl + 3H_2O (gef. 14.84, 14.71 u. 14.97%, ber. 14.81), woraus sich obige Konstitution ergibt, bei längerem Erhitzen auf 200° HCl + 4H_2O (gef. 18.84%, ber. 17.81); beim Glühen tritt vollständige Zers. ein. Mit gelber Farbe klar l. in k. W., doch fällt nach wenigen Minuten ein fein pulveriger gelber Nd., der aber erst durch längeres Erwärmen der Lsg. völlig abgeschieden wird. Im Filtrat sind nach mehrstündigem Erhitzen 9.01% Cl (ber. für HCl in der Verb. 5.82). Löst man in KOH und fällt mit Essigsäure, so sind im Filtrat 3 At. Cl von den 7 der Verb. (gef. 17.96%, ber. 17.46), sodaß also der Nd. $Mo_3(OH)_2Cl_4$ [s. S. 942] sein muß. Scheidet beim Digerieren mit ammoniakalischer Ag-Lsg. auf 3 At. Mo 12 At. Ag ab, sodaß Mo^{II} vorliegt, das zu Mo^{VI} oxydiert wird. A. ROSENHEIM u. F. KOHN (*Z. anorg. Chem.* **66**, (1910) 2).

		ROSENHEIM u. KOHN						
Mo	47.28	47.80	47.69	47.70	47.76	47.53		
Cl	40.73	40.54	40.81	40.79	40.27	40.60	40.03	39.98
H_2O	11.99							
Mo_3Cl_6,HCl,4H_2O	100.00							

b) $MoCl_3$, n HCl (?). *Molybdänsalzsäure(?).* — Ist vielleicht in den orangeroten Lsgg., die durch elektrolytische Reduktion der Lsgg. von MoO_3 in 7 n. bis 10 n. HCl entstehen, und die beständiger als die Lsgg. des $MoCl_3$ sind [vgl. S. 1455 u. 1457], vorhanden. A. CHILESOTTI (*Z. Elektrochem.* **12**, (1906) 181 u. 182).

B. Molybdän, Chlor und Sauerstoff. B^1. *Molybdänoxychloride.* e) $MoOCl_4$. *Molybdänoxytetrachlorid.* — Zu S. 941, Z. 2 im Abschnitt e), Ende von Darst. (1). — Durch Zusammenschmelzen von MoO_2Cl_2 und $MoCl_5$ im geschlossenen Rohr und vorsichtiges Sublimieren der grünen M. in trocknem CO_2 neben zurückbleibendem $Mo_2O_3Cl_6$ und flüchtigem $MoCl_4$. HAMPE (*a. a. O.*, 24).

Zu S. 941, Z. 3 v. u. im Abschnitt e). — 3. Man leitet trockne Luft über schwach erhitztes $MoCl_5$. Die Verb. sammelt sich im vorderen Teil der Röhre. Daneben entstehen verschiedene Prodd. Hampe. — Grüne glänzende kristallinische M. Schm. sehr leicht zu einer schwarzen Fl., die beim Erstarren wieder grün wird. Die Schmelze leitet elektrisch nicht. Hampe (*a. a. O.*, 24).

Zu S. 941, Z. 2 v. u. im Abschnitt e). — L. in W. gelblich (bei kleinstem Gehalt an $MoCl_4$ grün, in viel W. blau). Die wss. Lsg. verhält sich bei der Elektrolyse wie h). — Die äth. Lsg. ist erst rot, dann blaßgelb; leitet elektrisch nicht. Hampe.

f) $Mo_2O_3Cl_6$. *Violettes Oxychlorid.* — Zu S. 941, Ende des ersten Absatzes von f). — Die farblose wss. Lsg. wird bei der Elektrolyse sekundär zers. und verhält sich wie die der Verb. h). Die schwach gelbliche äth. Lsg. isoliert. Hampe.

h) MoO_2Cl_2. *Weißgelbes Molybdänoxychlorid.* α) *Amorph* (?). — Zu S. 942, Z. 4 v. o. — Durch Einleiten von Cl in ein erhitztes Gemisch von MoO_3 und Kohle in ziemlich großer Menge. W. Püttbach (*Ann.* **201**, (1880) 125).

Zu S. 942, Z. 5 v. u. im ersten Absatz. — In CO_2 bei Rotglut, in H bei mäßig erhöhter Temp. erhält man ein braunes Pulver, das beim Erhitzen an der Luft oder bei Behandlung mit HNO_3 in MoO_3 übergeht. Es ist wahrscheinlich MoO_2 (0.0426 g des Pulvers nehmen 0.0053 g O bei der Behandlung mit HNO_3 auf, ber. 0.0053 g). Püttbach.

Zu S. 942, Z. 2 v. u. im ersten Absatz. — Die blaß gelbliche wss. Lsg. reagiert stark sauer, setzt beim Kochen weißes MoO_3,H_2O ab; das Filtrat hinterläßt beim Verdunsten l. Molybdänsäure. Bei der Elektrolyse entweicht an der Anode Cl, an der Kathode reduziert H, wodurch die Fl. vorübergehend grün, dann schön blau wird, und einen Teil des Molybdänimolybdats abscheidet, der durch viel W. gelöst werden kann. Bei längerer Einw. des Stromes entsteht $MoCl_3$, indem die Fl. braunschwarz, in dicken Schichten undurchsichtig wird, und mit KOH einen schwarzen Nd. gibt. Hampe (*a. a. O.*, 23).

Zu S. 942, Ende des ersten Absatzes. — Reichlich l. in abs. A. Die Lsg. reagiert sauer und gibt bei der Elektrolyse an der Kathode unter Entw. von H blaues Molybdänimolybdat. — L. in abs. Ae. in nicht großer Menge. Die gelbliche Lsg. leitet den Strom nicht, etwas nach Schütteln mit einigen Tropfen W. Taucht man die Elektrodendrähte in die unter dem Ae. stehende wss. Schicht, so bildet sich sofort eine intensiv blaue Fl., die sich bald breiförmig verdickt. Hampe.

Auf S. 942 ist hinter Abschnitt h) einzufügen:

i) *Von nicht angegebener Zusammensetzung.* — Sublimiert beim Erhitzen von MoO_3 im S_2Cl_2-Strom. Roy D. Hall (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 1244).

B^2. *Molybdänhydroxychloride.* a) $Mo_3(OH)_2Cl_4,xH_2$. — α) *Mit 2 Mol.* H_2O. — Zu S. 942, Z. 7 v. o. — S. a. Rosenheim u. Kohn bei $Mo_3Cl_6.HCl,4H_2O$ [S. 1473].

Auf S. 943 ist hinter dem ersten Absatz einzufügen:

γ) *Mit zweifelhaftem* H_2O*-Gehalt.* — Bei der Elektrolyse von Mo_3Cl_6 [vgl. S. 935, unten] in 96%ig. A. an der Kathode. W. Muthmann u. W. Nagel (*Ber.* **31**, (1898) 2011).

c) $MoO_3,2HCl$. — Zu S. 943, Z. 3 im Abschnitt c). — Spaltet an der Luft leicht HCl ab und wird dann gelblich. Kalischer (*Dissert.*, 40).

Zu S. 943, Z. 2 v. u. in Abschnitt c). — L. in alkoh. HCl unter Reduktion, Grünfärbung des A. und Auftreten von Aldehydgeruch. Kalischer (*Dissert.*, 40).

B^3. *Molybdänoxychlorid-Chlorwasserstoffsäure.* $MoOCl_3,2HCl$. — Zu S. 943, Schluß von Abschnitt B^3. — Einfacher als die Nordenskjöld'sche Darst. ist die Gewinnung des $MoOCl_3$ in Lsg. durch Reduktion von MoO_3 mit alkoh. HCl. Kalischer. [S. a. unter MoO_3 (S. 901, Z. 16 v. u.).]

C. Molybdän, Chlor und Stickstoff. C^2. *Ammoniummolybdänchloride.* a) *Mit Molybdändichlorid.* — Gleich hier hinter ist auf S. 944 einzufügen. — α). — Es folgt dann der Abschnitt C^2, a) von S. 944 mit folgender Ergänzung: [Vgl. jedoch β)].

β) $(NH_4)Mo_3Cl_7,NH_3$(?). — Man versetzt eine konzentrierte Lösung von $Mo_3Cl_6,HCl,4H_2O$ in HCl, D. 1.12, mit NH_3, sodaß die Lsg. noch stark sauer bleibt, läßt stehen und trennt durch wiederholtes Umkristallisieren aus HCl nach Möglichkeit vom NH_4Cl. — Feine gelbe Nadeln. Rosenheim u. Kohn (*a. a. O.*, 5).

		Rosenheim u. Kohn			
NH_4	6.30	5.60	5.51	5.11	
Mo	50.35	50.94	50.34	50.91	51.96
Cl	43.35	43.98	43.65	44.28	42.38
$(NH_4)Mo_3Cl_7,NH_3$	100.00	100.52	99.50	100.30	

Auf die angegebene Formel stimmen die erhaltenen Analysenwerte am besten, doch ist sie nach der Darst. wenig wahrscheinlich. Die nach der B.-Weise wahrscheinlichsten Formeln $(NH_4)Mo_3Cl_7$ oder $(NH_4)Mo_3Cl_7,H_2O$ erfordern nur etwa halb so viel NH_3 wie gef. wurde. Auf die Formel a, α) stimmen die gef. Werte für Mo nicht. Rosenheim u. Kohn.

C^3. *Ammoniummolybdänoxychloride.* a) $2NH_4Cl,MoOCl_3$. *Bzw.* $(NH_4)_2[MoOCl_5]$. — Gleich hier hinter lies im letzten Absatz auf S. 944:

α) *Grünes.* — Zu S. 945, Z. 2 v. o. — Durch Umgehung der Dest. kann die Ausbeute erhöht werden. Man löst 150 g fein gepulvertes Ammoniummolybdat (käufliches) in einem Gemisch von 580 ccm konz. HCl, D. 1.19, und 290 ccm W. unter fortwährendem Umrühren in der Kälte, gibt allmählich 40 g gekörntes Zn zu, sodaß die grünlich gelbe Lsg. gerade tief dunkel kastanienbraun wird, löst in der w. gewordenen Fl. 150 g NH_4Cl, filtriert, sättigt unter Eiswasser-Kühlung mit reinem trocknem HCl im schnellen Strome, preßt die aus der grasgrün gewordenen Lsg. ausfallende von NH_4Cl fast freie Verb. schnell im Koliertuch mit der Filterpresse ab, löst in möglichst wenig lauem W., sättigt wie vor mit HCl, preßt kräftig ab, wäscht mit konz. HCl und trocknet im H_2SO_4-Exsikkator. Bei dem Abpressen und allen anderen Operationen ist die Luft möglichst auszuschließen. H. Winkler (*Über Verbb. des Mo mit komplexen negativen Radikalen, Dissert., Zürich* **1909**, 14).

Zu S. 945, Z. 3 v. o. — Hell grasgrüne prächtig schimmernde oktaedrische Gebilde. Autoxydiert sich unter Durchlaufen der Farbennuancen von Grün bis Blau und wird sehr bald unter Zutritt der Luftfeuchtigkeit zu einer schwarzbraunen Schmiere. Spielend l. in W. unter Braunfärbung. Winkler. [Wird weder oxydiert, noch zerfließt es. Klason].

Auf S. 945 ist hinter dem zweiten Absatz einzufügen:

β) *Braunes Isomeres.* — Einmal erhalten. — Dampft man die grüne Mutterlauge von α) in flacher Schale auf dem gelinde sd. Wasserbade bis zur Kristallhaut ein, setzt die Schale in Eiswasser, fällt den schmutzig grünen Kristallbrei wie bei α) unter Kühlung oftmals um und verfährt mit der jeweiligen Mutterlauge ebenso, so erhält man, nachdem zunächst noch reines α) gewonnen ist, nach der vierten B. der Kristallhaut einen bräunlich grünen Kristallbrei, der beim Umfällen β) liefert. Dieses wird unter möglichstem Luftabschluß schnell abgesaugt, mehrmals mit konz. HCl gewaschen und im H_2SO_4-Exsikkator

getrocknet. — Braune metallisch schimmernde Würfelchen. Bedeutend härter als α). Beständig gegen Luftfeuchtigkeit. Leicht autoxydierbar und äußerst glatt l. in W. wie α). Die Lsg. erfolgt unter Grünfärbung und starker Erwärmung. WINKLER (*Dissert.*, 15).

	Berechnet	WINKLER Gefunden β)	
N	8.61	7.48 (1)	7.52 (2)
Mo	29.49	27.34 (1)	27.18 (2)
Cl	54.35	54.55 (1)	53.37 (2)

(1) nach einmaligem, (2) nach dem zweiten Umfällen. WINKLER.

Auf S. 945 ist vor „Molybdän und Brom" einzufügen:

E. Molybdän, Chlor und Fluor. — Kondensiert man über gepulvertem $MoCl_5$ in einer Platinretorte in Kältemischung wasserfreie HFl und entfernt nach längerer Zeit überschüssiges HFl durch Fraktionieren, so bleibt in der Retorte ein blauer fester Rückstand, der einmal 44.3% Mo, 29.4 Fl, 27.1 Cl enthielt, sich zum größten Teil abdestillieren ließ und ein blaues pastenartiges von O fast freies Destillat mit 47.33% Mo, 41.08 Fl, 11.59 Cl gab. RUFF u. EISNER (*a. a. O.*, 2928).

Molybdän und Brom.

A. Molybdänbromide. a) Mo_3Br_6. — Gleich hier hinter ist auf S. 945 einzufügen. — Die Verb. ist nach BLOMSTRAND und nach W. MUTHMANN u. W. NAGEL (*Ber.* **31**, (1898) 2010) $(Mo_3Br_4)Br_2$, *Bromomolybdänbromid.*

α) *Wasserfrei.* — Zu S. 945, Z. 2 von Abschnitt A, a, α). — Für die Darst. gelten die Bemerkungen bei Mo_3Cl_6 [S. 1470], nur ist statt $MoCl_5$ zu setzen $MoBr_4$. MUTHMANN u. NAGEL.

Auf S. 946 ist vor Abschnitt B. einzufügen:

d) *Von nicht angegebener Zusammensetzung.* — Eine gelblichweiße Verb. bildet sich bei Einw. von Br und Br-W. auf Molybdän. W. LEDERER (*Darst. u. Unters. reinen geschm. Molybdäns, Dissert., München* [Technische Hochschule] (Erlangen) **1911**, 36).

B. Molybdän, Brom und Sauerstoff. B^2. *Molybdänhydroxybromide.* a) $Mo_3(OH)_2Br_4$. γ) *Mit 8 Mol.* H_2O. — Zu S. 947, Z. 3 (Darst. (1)) in diesem Abschnitt. — Man läßt die mit NH_4Cl-Lsg. versetzte Lsg. von Mo_3Br_6 in KOH stehen. MUTHMANN u. NAGEL (*a. a. O.*, 2012).

Zu S. 947, Z. 5 von Abschnitt B^2, a, γ). — 4. Die 5%ige Lsg. von „Molybdänoxybromid" in verd. NaOH gibt bei der Elektrolyse an der Anode Ausscheidung von $Mo_3(OH)_2Br_4$ [mit wieviel H_2O?]. Nach einiger Zeit bildet sich durch Oxydation unter Blaufärbung Mo_3O_8. Kathodisch wird H entwickelt. MUTHMANN u. NAGEL (*a. a. O.*, 2011).

Zu S. 947, Ende von Abschnitt B^2, a, γ). — Gef. 36.28% Mo, 40.76 Br, 20.85 H_2O (ber. 36.64, 40.71, 20.61). MUTHMANN u. NAGEL (*a. a. O.*, 2014).

Auf S. 948 ist vor C. einzufügen:

B^3. *Molybdänoxybromid-Bromwasserstoffsäure*[?]. $MoOBr,xHBr$[?]. — Über Verss. zur Darst. vgl. KALISCHER unter MoO_3 [S. 1454].

Molybdän und Jod.

B. Molybdän, Jod und Sauerstoff. a) *Jodmolybdänsäure.* $2MoO_3, J_2O_5, xH_2O$. α) *Mit 2 Mol.* H_2O. — Gleich hier hinter füge auf S. 951 zu. — *Bzw.* $[8MoO_3,HJO_3)]$.

Zu S. 951, Z. 5 v. u. im Abschnitt B, a, α), Schluß von Darst. (2). — Gibt man zu MoO_3-Lsg. steigende Mengen von HJO_3, so wächst (wie Gefrierpunktsmessungen ergeben) die Gesamtmenge der Mol., bleibt aber unterhalb derjenigen von HJO_3 allein. Dies ist auf Polymerisation zurückzuführen, sodaß die Formel der Verb. zu schreiben ist: $Mo_8O_{24}(HJO_3)_8$. Vielleicht bilden sich auch intermediäre Prodd., wie $Mo_8O_{24}(HJO_3)_4$. [Zahlenangaben im Original.] A. Mazzucchelli u. G. Zangrilli (*Gazz. chim. ital.* **40**, (1910) II, 63).

b) *Perjodmolybdänsäure.* — Zu S. 951, Ende des vorletzten Absatzes. — Die Säure ist fünfbasisch: $5R_2O,12MoO_3,J_2O_7,xH_2O$. Treten weniger als 6 Mol. MoO_3 mit J_2O_7 in Verb., so erhält die komplexe Säure geringere Wertigkeit: $4(NH_4)_2O,8MoO_3,J_2O_7,7H_2O$. Miolati (*J. prakt. Chem.* [2] **77**, (1908) 445). Für die Entstehung der Heteropolyperjodate gibt wohl die Formel $X_5[J(MoO_4)_6]$ ein besseres Bild als $X_5\left[\begin{matrix}O_3\\J(Mo_2O_7)_3\end{matrix}\right]$. A. Rosenheim u. J. Pinsker (*Z. anorg. Chem.* **70**, (1911) 75). — Gibt man zu einer Lsg. von $MoO_3 + H_2O_2$ wachsende Mengen von HJO_3, so bilden sich (zufolge Messungen der Gefrierpunktserniedrigungen) komplexe Anionen, entweder teilweise Molybdojodsäure und Bipermolybdänsäure ($MoO_3,2H_2O_2$) (was vielleicht wahrscheinlicher ist) oder nur ein Ozomolybdojodsäurekomplex. A. Mazzucchelli u. G. Zangrilli (*Gazz. chim. ital.* **40**, (1910) II, 65). [Zahlen im Original.]

Molybdän und Phosphor.

D. Phosphormolybdänsäuren. a) *Allgemeines.* — Zu S. 955, Ende des zweiten Absatzes. — Aus verschiedenen Fabriken bezogene Proben von Phosphormolybdänsäure hatten die Zus. [Analysen im Original]: $22MoO_3,P_2O_5,xH_2O$, worin x = 49, 56, 60; $23MoO_3$, P_2O_5,xH_2O, worin x = 48, 60, 64. G. Pohl (*Beiträge z. Kenntnis einiger Verbb. des Mo und deren Unters., Dissert., Bern* **1906**, 37). Die „gelben" Molybdänsäurephosphate unterscheiden sich von den „weißen" dadurch, daß die ersteren Derivate der hypothetischen Verb. $H_7[PO_6]$, die letzteren Derivate von $H_3[PO_4]$ sind. A. Rosenheim (*Z. Elektrochem.* **17**, (1911) 698). — Setzt man in verd. Lsgg. (in 1 ccm 0.01961 g H_3PO_4 bzw. 0.0288 g MoO_3) zu H_3PO_4 wachsende Mengen MoO_3, so hat die Kurve der spez. Leitfähigkeiten [Zahlen und Figur im Original] bei dem Verhältnis $MoO_3 : P_2O_5 = 20 : 1$ einen Knick [vgl. A. Rosenheim u. A. Bertheim (*Z. anorg. Chem.* **34**, (1903) 427)]. MoO_3 verbindet sich also mit P_2O_5 nur in diesem Verhältnis. Die 24 : 1-Säure ist in verd. (etwa $^1/_{125}$ n., bezogen auf das ganze Mol.) Lsg. gespalten in die 20 : 1-Säure und freie Molybdänsäure. A. Miolati (*J. prakt. Chem.* [2] **77**, (1908) 421). — Trägt man in H_3PO_4 so viel MoO_3 ein, daß $MoO_3 : P_2O_5 = 21.74 : 1$ wird, so gibt die Lsg. mit 10%ig. $(NH_4)NO_3$-Lsg. einen gelben dichten in W. unl. Nd. mit $MoO_3 : P_2O_5 = 22.28 : 1$ (gef. 85.35 u. 85.05% MoO_3, 3.76 u. 3.79 P_2O_5), das Filtrat über konz. H_2SO_4 einen gelben in W. l. Nd. mit $MoO_3 : P_2O_5 = 18.44 : 1$. Mit k. gesättigter KCl-Lsg. wird analog ein gelber Nd. mit $MoO_3 : P_2O_5 = 22.71 : 1$ (gef. 82.94% MoO_3, 3.59 u. 3.61 P_2O_5) erhalten. Das Filtrat davon gibt über konz. H_2SO_4 dunkelgelbe Kristalle, l. in W., vollkommen nur auf Zusatz einiger Tropfen NH_3, mit $MoO_3 : P_2O_5 = 20.3 : 1$, und dann gelbgrüne Kristalle, l. in W. teilweise, völlig auf Zusatz von NH_3, mit $MoO_3 : P_2O_5 = 22.4 : 1$. In der ursprünglichen Lsg. existieren also mehrere Säuren nebeneinander. Die saure Fl. gibt nach starker Konz. und Abfiltrieren von einem geringen gelben Nd. beim längeren Stehen über H_2SO_4 grünlich gelbe Kristalle, wohl ein Gemenge einer Säure mit 21 und 22 Mol. MoO_3. F. Elias (*Beiträge z. Kenntnis der gelben Phosphormolybdate, Dissert., Bern* **1906**, 37).

b) $24MoO_3,P_2O_5,xH_2O$. *Phosphorduodecimolybdänsäure, Phosphordodekamolybdänsäure (gelbe) Phosphormolybdänsäure).* — Gleich hier hinter füge auf S. 955 im Abschnitt D, b) vor α) ein. — *Bzw.* $H_3PO_4(MoO_3)_{12},yH_2O$. *12-Molybdänsäurephosphorsäure.* A. Rosenheim u. J. Pinsker (*Z. anorg. Chem.* **70**, (1911) 77). — α^0) *Basizität.* — Kann aufgefaßt werden als $H_7(PO_6)$, in dem sämtliche O''-Ionen durch Mo_2O_7''-Reste ersetzt sind. — Die Heptabasizität ist noch nicht sicher bewiesen. Ist HNO_3 abwesend, so sind die Verbb. von b) und wahrscheinlich auch ihre Analoga hydrolysiert. Bei Ggw. von HNO_3 ist die B. von normalen Salzen nicht immer möglich. Bei großem Überschuß von Metallsalz können sich leicht unl. Molybdate abscheiden. Unter Umständen erhält man

mit $AgNO_3$ Ndd. von ziemlich genau $7Ag_2O,24MoO_3,P_2O_5$; auch unter Verwendung von Ammoniumphosphormolybdat solche von annähernd dieser Zus. Ganz konz. Lsgg. der Säure, die mit einem Tropfen HNO_3 versetzt sind, geben aber mit $HgNO_3$ und $TlNO_3$ Ndd., die auf 24 Mol. MoO_3 und 1 Mol. P_2O_5 nur 5.5 Mol. Hg_2O bzw. 5.4 Mol. Tl_2O enthalten. Das Anion der Säure kann durch $Ag_2O,AgC_2H_3O_2$, basisches Bleiacetat usw. auch in methylalkoh. Lsg. tiefgehend zers. werden. A. Miolati (*J. prakt. Chem.* [2] **77**, (1908) 444, 450). Die Säure ist mindestens siebenbasisch. Das Guanidiniumsalz [vgl. unter Mo und C] $[(CN_3H_5)_7H_7(Mo_2O_7)_6],8H_2O$ ist nach der Größenordnung der Einzelleitfähigkeiten und nach der Differenz $\lambda_{1024}-\lambda_{32}$ das Neutralsalz einer siebenbasischen Säure. Die länger bekannten dreibasischen Salze verhalten sich wie saure. Rosenheim u. Pinsker (*a. a. O.*, 77 u. 80).

α) *Mit 32 Mol. H_2O.* — Zu S. 955, Ende von Abschnitt D, b, α). — Kocht man gelbes Ammoniumphosphormolybdat mit Königwasser und krist., so enthält das Prod. 82.84% MoO_3, 3.52 P_2O_5, 13.61 H_2O, also $MoO_3:P_2O_5:H_2O = 23.21:1:30.48$. Elias (*Dissert.*, 35).

β) *Mit 61 Mol. H_2O.* *Bzw.* $H_3PO_4,12MoO_3,29H_2O$. — Zu S. 955, Z. 3 von Abschnitt D, b, β), Ende von Darst. (1). — Man trägt in sd. H_3PO_4-Lsg. MoO_3 in kleinen Anteilen unter gleichzeitigem Durchleiten eines kräftigen Wasserdampfstromes ein, bis sich nichts mehr löst, konz. sehr stark, stellt aus den grünlich gefärbten Kristallen eine k. gesättigte Lsg. her, versetzt mit wenigen Tropfen 33%ig. H_2O_2, läßt die rein gelbe Fl. in hohen Standzylindern stehen, dekantiert nach 3 Tagen von einer Spur Molybdänsäure und läßt über H_2SO_4 (48 Stunden) kristallisieren. Elias (*Dissert.*, 34).

Zu S. 955, Z. 5 v. u. im Abschnitt D, b, β). — Die Bindung zwischen MoO_3 und P_2O_5 ist sehr unstabil und kann durch Alkalien, vielleicht zum Teil schon durch W. gelöst werden. G. Levi u. E. Spelta (*Gazz. chim. ital.* **33** I, 207; *C.-B.* **1903** II, 16).

Zu S. 955, Ende von D, b, β). — Gef. 74.42% MoO_3, 3.07 P_2O_5, 22.89 H_2O, also $MoO_3:P_2O_5:H_2O = 23.93:1:58.77$. Elias.

γ) *Mit 62 Mol. H_2O.* — Zu S. 955, Z. 2 v. u. im ersten Absatz dieses Abschnitts. — 2. Man arbeitet nach Debray unter c, α) [S. 956] und läßt ohne vorhergehende Abscheidung von MoO_3 kristallisieren. Der erste Anschuß hat diese Zus. Pohl (*Dissert.*, 45). — 3. Man krist. käufliches $22MoO_3,P_2O_5,60H_2O$ um und die ausgeschiedene Kristallmasse nochmals. Pohl (*Dissert.*, 47). — 4. Man verfährt nach (3) mit käuflichem $23MoO_3,P_2O_5,60H_2O$. Pohl (*Dissert.*, 56).

Zu S. 955, Analysentabelle unter γ):

	Berechnet		nach	Pohl Gefunden (2)		(3)		(4)	
$24MoO_3$	3456	73.31		73.40	73.51	73.29	73.18	73.10	73.40
P_2O_5	142	3.01		3.00	3.03	3.01	3.09	2.93	3.00

Auf S. 955 ist vor dem letzten Absatz einzufügen:

γ^{α}) *Mit 63 Mol. H_2O.* *Bzw.* $H_3PO_4(MoO_3)_{12},30H_2O$. — Durch Ausschütteln einer stark angesäuerten Lsg. eines ihrer Salze mit Ae. Durch mehrfaches Umkristallisieren zu reinigen. — Tiefgelbe schöne Kristalle. Rosenheim u. Pinsker (*a. a. O.*, 77).

γ^{β}) *Mit 64 Mol. H_2O.* — 1. Nach (2) unter γ) als zweiter Anschuß. Pohl (*Dissert.*, 47). — 2. Man bringt die Mutterlauge von (3) unter γ) zur Kristallisation, vereinigt die Kristallmasse mit der aus der Mutterlauge der ersten Kristallisation bei (3) unter γ) erhaltenen und krist. wieder um. Pohl (*Dissert.*, 50).

	Berechnet		nach	Pohl Gefunden (1)		(2)	
$24MoO_3$	3456	72.76		72.70	72.69	72.70	72.81
P_2O_5	142	2.99		3.01	2.94	2.96	3.00

Auf S. 956 ist hinter dem ersten Absatz einzufügen:

b[a]) $23MoO_3.P_2O_5,xH_2O$. — 1. Käufliche Prodd. weisen 49.56 und 60 Mol. H_2O auf. Vgl. a). — 2. Man krist. käufliches $22MoO_3.P_2O_5,60H_2O$ um, bringt die Mutterlauge zur Kristallisation und die Mutterlauge von dieser wieder. Das Prod. hat 61 Mol. H_2O. Pohl (*Dissert.*, 51).

	Berechnet		nach	Pohl Gefunden (2)	
$23MoO_3$	3312	72.76		72.79	72.80
P_2O_5	142	3.12		3.13	3.13

b[b]) $22MoO_3.P_2O_5,xH_2O$. — 1. Käufliche Prodd. weisen 48.60 und 64 Mol. H_2O auf. Vgl. a). — 2. Bringt man die Mutterlauge von b[a]) zur Kristallisation, so erhält man eine Verb. mit 58 Mol. H_2O (β), aus deren Mutterlauge eine mit 57 Mol. H_2O (α). Pohl (*Dissert.*, 52).

	Berechnet	α)	β)	nach	Pohl Gefunden (2) (α)		(β)	
$22MoO_3$	3168	73.06	72.76		73.33	73.10	72.53	72.62
P_2O_5	142	3.27	3.26		3.23	3.26	3.27	3.25

c) $20MoO_3.P_2O_5.xH_2O$. — Gleich hier hinter ist auf S. 956 einzufügen. — a[0]) *Allgemeines.* — Kann als $H_6[P(OH)(Mo_2O_7)_5]$ aufgefaßt werden. Miolati (*a. a. O.*, 446).

α) *Mit 24 oder 41 oder 51 Mol. H_2O.* — Zu S. 956, Z. 2 des zweiten Absatzes. — Nach dem Verf. von Debray entsteht $24MoO_3.P_2O_5.xH_2O$. Pohl (*Dissert.*, 45). [S. a. oben unter b,γ).]

Zu S. 956, Z. 9 des zweiten Absatzes. — In der Mutterlauge von b,γ[α]) ist das Mol.-Verhältnis $MoO_3 : P_2O_5 = 20 : 1$ [2 Analysen]. Pohl (*Dissert.*, 54).

Zu S. 956, Ende des zweiten Absatzes. — Debray hat nach seiner Methode zu wenig MoO_3 gef. Pohl (*Dissert.*, 27).

d) $18MoO_3.P_2O_5,xH_2O$. — Zu S. 957, Z. 5 v. u. im zweiten Absatz. — 3. In der Mutterlauge von (α) unter b[b]) gef. das Mol.-Verhältnis $MoO_3 : P_2O_5 = 1 : 18$ bzw. $1 : 17.6$. Pohl (*Dissert.*, 55). — 4. Am einfachsten wie bei $3K_2O.18MoO_3.P_2O_5.15H_2O$ [s. dieses] beschrieben. Elias (*Dissert.*, 45). — 5. Man läßt die gemischten Lsgg. von $24MoO_3.P_2O_5$ und so viel H_3PO_4, daß $18MoO_3.P_2O_5$ entstehen kann, 4 Wochen stehen, wobei die Fällbarkeit durch $(NH_4)NO_3$ allmählich verschwindet, läßt im Vakuumexsikkator über P_2O_5 verdunsten, das ausgeschiedene Gemenge von gelben und orangegelben Kristallen lange über dem Trockenmittel stehen, wobei es hellgelb wird, löst in W. und läßt die grünliche klare Fl., die durch KCl in der Kälte nicht gefällt wird, über P_2O_5 verdunsten. Elias (*Dissert.*, 44).

Zu S. 957, Z. 2 v. u. im zweiten Absatz. — Ist sehr labil. Bleibt die Lsg., die durch $(NH_4)NO_3$ und KNO_3 nicht gefällt wird, im Vakkuumexsikkator über P_2O_5 einige Zeit stehen, so werden Kristalle erhalten, deren Lsg. durch $(NH_4)NO_3$ und KNO_3 vollkommen fällbar ist. Die Nichtfällbarkeit durch KCl verliert sich beim Erhitzen. Elias (*Dissert.*, 46).

Zu S. 957, Ende des zweiten Absatzes. — Gef. nach (5) 79.15 u. 79.45% MoO_3, 4.33 P_2O_5, also $MoO_3 : P_2O_5 : H_2O = 18.06 : 1 : 29.80$. Elias (*Dissert.*, 44). — Die Existenz scheint mit Sicherheit festzustehen. Die meisten Salze haben auf 18 Mol. MoO_3 und 1 Mol. P_2O_5 1 und 3 Mol. R_2O. Miolati (*a. a. O.*, 453).

f) *Phosphormolybdänsäuren von nicht angegebener Zusammensetzung. Verschiedenes. Phosphormolybdate.* — Zu S. 957, Z. 14 v. u. — Setzt man zu einer 10%ig. Lsg. von $3(NH_4)_2O,5MoO_3,P_2O_5,7H_2O$ wachsende Mengen (auf 2 ccm Lsg. 1 bis 12 ccm) HNO_3, D. 1.2, so erhält man gelbe Ndd., die auf 1 Mol. P_2O_5 weniger als 24 Mol. MoO_3 enthalten. Die Zus. der Ndd. wird durch die Temp., die Art des Durchmischens und andere Nebenumstände beeinflußt. Mit steigender Dauer der Einw. fällt zunächst der Gehalt an MoO_3, steigt dann und zeigt darauf Unregelmäßigkeiten. Elias (*Dissert.*, 22). [Vgl. a. Rammelsberg (*Ber. Berl. Akad.* **1877**, 75).]

Zu S. 957, Ende des vorletzten Absatzes. — 3%ige Phosphormolybdänsäure fällt in alkoh. Luciferescin-Lsg. einen crèmefarbigen öligen Nd., unl. in Äther. F. A. Mc Dermott (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, 410; *C.-B.* **1911** I, 1143).

Zu S. 958, Z. 1 v. o. — Bei Einw. von $(NH_4)H_2PO_4$ auf Ammoniummolybdat entstehen weiße Zwischenprodukte der Formel $9(NH_4)_2O,28MoO_3,2P_2O_5,8H_2O$ und $5(NH_4)_2O,16MoO_3,P_2O_5$ [s. diese]. Meschoirer (*Dissert.*, 49).

Zu S. 958, Z. 4 v. o. — Setzt man in verd. Lsg. (in 1 ccm 0.02082 g Na_2HPO_4 bzw. 0.01805 g MoO_3) zu Na_2HPO_4 wachsende Mengen MoO_3, so beginnt die Kurve [diese und Zahlen im Original] der spez. Leitfähigkeit schneller anzusteigen, wenn das Verhältnis $MoO_3 : P_2O_5 = 5 : 1$ erreicht ist und weist eine neue (nicht sehr deutliche) Richtungsänderung bei 16 : 1 auf. Miolati (*a. a. O.*, 423).

Zu S. 958, Z. 5 v. o. — Aus Metallphosphat (1 Mol.) [angewendet das des Mn", Ni", Co"] entstehen durch Kochen mit MoO_3 (5 Mol.) Verbb. der Reihe $3R"O,5MoO_3,P_2O_5$. A. Arnfeld (*Beiträge z. Kenntnis der Phosphormolybdate*, *Dissert.*, *Berlin* **1898**, 57). Die Löslichkeit des MoO_3 ist abhängig von der Natur der Metallphosphate und von der Temp. So löst sich ein mit genügender Menge W. versetztes Gemisch von 9 g $Ni_3(PO_4)_2$ und 18 g MoO_3 in 12 Stunden in der Kälte etwa bis auf die Hälfte, während bei denselben Mengen $Mn_3(PO_4)_2$ die Lösung erst in 8 Tagen bis zur Hälfte und in weiteren 8 Tagen vollständig erfolgt. In der Wärme vollzieht sich die Rk. in verhältnismäßig sehr kurzer Zeit. Arnfeld (*Dissert.*, 19). Auch 10 Mol. MoO_3 liefern nur diese Verbb., nicht solche mit 10 Mol. oder die anscheinend beständigsten mit 24 Mol. MoO_3. $Fe_2O_3,5MoO_3,P_2O_5$ konnte, wohl wegen der schwachen Basizität des $Fe(OH)_3$, nicht erhalten werden. Arnfeld (*Dissert.*, 57). Man trägt in die Lsg. von 1 Mol. verd. H_3PO_4 und 5 Mol. MoO_3 frisch gefälltes $CoCO_3$ ein. Arnfeld (*Dissert.*, 22). Beim Absättigen von Metallphosphat mit MoO_3 entstehen Verbb. der Reihe $3R"O,18MoO_3,P_2O_5$ und der Reihe $3R"O,24MoO_3,P_2O_5$ sowie $Fe_2O_3,24MoO_3$, P_2O_5. Arnfeld (*Dissert.*, 58). Die Verbb. der Reihe mit 24 Mol. MoO_3 kristallisieren zuerst in tetragonalen Pyramiden, dann die mit 18 Mol. MoO_3 in triklinen Prismen. Die ersteren geben mit NH_4Cl und mit KCl sofort gelbe Ndd., die letzteren erst nach einiger Zeit die NH_4- oder K-Salze. Arnfeld (*Dissert.*, 27). $FePO_4$ reagiert auf MoO_3 viel weniger als $Mn_3(PO_4)_2$, $Ni_3(PO_4)_2$ und $Co_3(PO_4)_2$. Arnfeld (*Dissert.*, 34). Die Salze mit einem Gehalt an MoO_3 zwischen 5 und 18 Mol. sind wohl Gemenge. Aus $3(NH_4)_2O,5MoO_5,P_2O_5$ wird durch $NiCl_2$ und $CoCl_2$ beim Erhitzen unter Druck $2R"O,4MoO_5,P_2O_5$ erhalten. Arnfeld. Durch Umsetzen von Alkaliphosphormolybdaten mit Metallchloriden entstehen Doppelverbb. So aus $3(NH_4)_2O,5MoO_3,P_2O_5$ oder dem K-Salz durch $NiCl_2$ und $CoCl_2$ Verbb. $R'_2O,2R"O,MoO_3,P_2O_5$; aus $5(NH_4)_2O,10MoO_3,2P_2O_5$ oder dem K-Salz durch $NiCl_2$ und $CoCl_2$ Verbb. $4R'_2O,R"O,10MoO_2,2P_2O_5$; aus $5K_2O,10MoO_3,2P_2O_5$ durch $MnCl_2$ die Verb. $3K_2O,2MnO$, $10MoO_3,2P_2O_5$. Arnfeld (*Dissert.*, 60). Die Doppelsalze des K sind im allgemeinen besser kristallisiert als die des NH_4. Die Dekaphosphormolybdate kristallisieren zum Unterschied von den Pentaphosphormolybdaten meist sehr schwer. Sämtliche Verbb. sind l. in k. W., leichter in warmem. Arnfeld (*Dissert.*, 37).

E. Molybdän, Phosphor und Stickstoff. E^4. *Ammoniumphosphormolybdate.* a) $x(NH_4)_2O,24MoO_3,P_2O_5,yH_2O$. — Zu S. 959, Ende des ersten Absatzes. — Die Lsg. von $24MoO_3,P_2O_5,61H_2O$ [S. 1478] wird durch $(NH_4)NO_3$ quantitativ gefällt. Der Nd. enthält

84.95% MoO_3, 3.47 P_2O_5, also $MoO_3 : P_2O_5 = 24.12 : 1$. Die Lsg. von $24MoO_3,P_2O_5,32H_2O$ [S. 1478] gibt ein gelbes NH_4-Salz mit 83.64% MoO_3, 3.48 P_2O_5, also $MoO_3 : P_2O_5 = 23.73 : 1$. Elias (*Dissert.*, 35).

Auf S. 961 ist vor Absschnitt g) einzufügen:

f) $x(NH_4)_2O,16MoO_3,P_2O_5,yH_2O$. — So lies im letzten Absatz auf S. 960. Dann folgt f) von S. 960 als α) und darauf:

β) $5(NH_4)_2O,16MoO_3,P_2O_5$. — Vielleicht $(NH_4)H_2PO_4,2[(NH_4)_2O,4MoO_3]$. — Nach f[a]) in der Kälte — Kristallhaut. — Gef. 9.63 u. 10.00% $(NH_4)_2O$, 85.95 MoO_3, 5.19 P_2O_5 (ber. 9.82, 84.93, 5.25). J. Meschoirer (*Über Arsenomolybdate u. Phosphormolybdate des Ammoniums, Dissert., Berlin* **1894**, 48).

f[a]) $9(NH_4)_2O,28MoO_3,2P_2O_5,8H_2O$. — Vielleicht $4(NH_4)H_2PO_4,7[(NH_4)_2O,4MoO_3]$. — 1. Man gießt eine konz. h. Lsg. von 25 g $(NH_4)H_2PO_4$ in eine konz. h. Lsg. von 105 g Ammoniummolybdat ($P_2O_5 : MoO_3 = 1 : 5$ Mol.). Zuerst auftretende geringe Gelbfärbung verschwindet bald. In der nun farblosen Lsg. bildet sich eine weiße, bei längerem Kochen stärker werdende Trübung unter Entweichen von etwas NH_3. Nach dem Erkalten wird abfiltriert, ausgewaschen und an der Luft getrocknet. — 2. Man verfährt nach (1), digeriert aber nur auf dem Wasserbad. — Weiße Kristalle. Meschoirer (*Dissert.*, 46).

	Berechnet	nach	Meschoirer Gefunden (1)		(2)	
$(NH_4)_2O$	9.49	9.41		9.24	9.42	
MoO_3	81.81	81.24	81.62	81.73		
P_2O_5	5.76	5.86	6.07	5.63	5.43	

f[b]) $3(NH_4)_2O,5MoO_3,P_2O_5,18H_2O$. *Bzw.* $2(NH_4)_3PO_4,5MoO_3,18H_2O$. — Man löst $(NH_4)_2HPO_4,2MoO_3,2H_2O$ in wenig W., tropft H_2O_2 hinzu, schüttelt und konz. — Prächtige Kristalle. — Gef. 9.16% NH_3, 62.60 MoO_3, 13.28 P_2O_5 (ber. 9.49, 62.60, 12.43). A. Mazzucchelli u. G. Zangrilli (*Gazz. chim. ital.* **40**, (1910) II, 55).

g) $5(NH_4)_2O,10MoO_3,2P_2O_5,xH_2O$. — So lies auf S. 961 unter g) und füge dann α) und β) von S. 961 an, mit folgender Ergänzung:

α) *Mit 7 Mol. H_2O.* — Zu S. 961, Z. 3 im Abschnitt g). — 2. Aus dem Filtrat von δ). Meschoirer (*Dissert.*, 44).

Zu S. 961, Ende von Abschnitt g, α). — Gef. 12.38% $(NH_4)_2O$, 68.10,67.75 MoO_3, 13.21 P_2O_5 (ber. 12.34, 68.29, 13.47). Meschoirer.

Auf S. 961 ist hinter g,β) einzufügen:

γ) *Mit 13 Mol. H_2O.* — Man mischt die Lsg. von 154.5 g (5 Mol.) der Verb. $3(NH_4)_2O,7MoO_3,4H_2O$ in 1 l W. mit einer Lsg. von 40.25 g (7 Mol.) $(NH_4)_2O,P_2O_5,2H_2O$ in 250 ccm W., versetzt mit 38.25 ccm HNO_3, die in 1 ccm 0.37 g HNO_3 enthält (9 Mol.), engt auf dem Wasserbade ein, filtriert von wenig weißem Pulver ab, läßt kristallisieren, läßt die Kristalle in der Mutterlauge, bis die dünnen stark lichtbrechenden Nadeln in rhombische Kristalle übergegangen sind, trennt von der Mutterlauge und preßt sorgfältig zwischen Fließpapier ab. — Gef. 11.75% $(NH_4)_2O$, 64.88 MoO_3, 12.93 P_2O_5 (ber. 11.72, 64.92, 12.80). Perlberger (*Dissert.*, 27).

δ) *Mit 14 Mol. HO_2.* — Man versetzt die Lsg. von 39.93 g $(NH_4)H_2PO_4$ mit 5.90 g NH_3 (63.55 ccm von D. 0.96), trägt unter Kochen 100 g Molybdänsäure in kleinen Anteilen ein, die allmählich unter Verschwinden der grünen Färbung in Lsg. geht, während sich gegen Ende wenig weißes unl. P_2O_5 und MoO_3 enthaltendes Pulver bildet, konz. das Filtrat ziemlich stark und läßt kurze Zeit stehen.

Arnfeld (*Dissert.*, 54); Meschoirer (*Dissert.*, 44); H. Perlberger (*Über Kupfer- und Cadmium-Phosphormolybdate, Dissert., Bern* **1904**, 26). Die Molybdänsäure löst sich meist nicht völlig. Geschieht es, so krist. die Lsg. nicht oder gibt sehr schlechte Ausbeute. Perlberger. — Wohl ausgebildete länglich vierkantige Kristalle. — Gef. 11.49 u. 11.77% $(NH_4)_2O$, 64.15 u. 64.51 MoO_3, 12.49 u. 12.54 P_2O_5 (ber. 11.63, 64.40, 12.71). Meschoirer.

h) $3(NH_4)_2O,5MoO_3,P_2O_5,xH_2O$. — So lies auf S. 961 im Abschnitt h) und füge hinter „*Ammoniumdiphosphorpentamolybdat*“ an. — α) *Mit 7 Mol.* H_2O. — [Nun folgt Abschnitt h) auf S. 961 mit folgender Ergänzung]:

Zu S. 961, Z. 4 von Darst. (2) unter h). — Enthält die Lsg. auf 5 Mol. MoO_3 2 Mol. H_3PO_4, so wird NH_3 abgespalten, ein weißes amorphes mikrokristallinisches Pulver (von der Zus. $9(NH_4)_2O,28MoO_3,2P_2O_5$, jedenfalls ein Gemenge) ausgeschieden und dann erst die Verb. krist. erhalten. Meschoirer bei H. Perlberger (*Dissert.*, 25). Dies konnte bestätigt werden. Perlberger. Man muß die Menge des $(NH_4)H_2PO_4$ verdoppeln, also: Man mischt 86.52 g $3(NH_4)_2O,7MoO_3,4H_2O$ mit 32.20 g $(NH_4)H_2PO_4$ in w. Lsg., wobei lediglich durch Reduktion leichte Grünfärbung, aber kein Nd. entsteht, engt mäßig ein und läßt die klare Lsg. an der Luft oder über H_2SO_4 stehen. Nach kurzer Zeit scheidet sich ohne jedes Zwischenprod. die Verb. in großer Menge ab. Arnfeld (*Dissert.*, 45); Perlberger.

Zu S. 961, Z. 9 v. u. — 3. Aus dem Filtrat von f[a]) über H_2SO_4. Meschoirer (*Dissert.*, 47).

Zu S. 961, Z. 6 v. u. — Prächtige Nadeln. Meschoirer.

Zu S. 962, Ende des zweiten Absatzes:

			Perlberger	Meschoirer	
$3(NH_4)_2O$	156	13.64	13.69	13.89	13.89
$5MoO_3$	720	62.94	63.11	62.95	62.90
P_2O_5	142	12.41	12.35	12.84	12.77
$7H_2O$	112	11.01			
$3(NH_4)_2O,5MoO_3,P_2O_5,7H_2O$	1130	100.00			

Auf S. 962 ist vor i) einzufügen:

β) *Mit 8 Mol.* H_2O. — Man verfährt wie bei g, γ), aber unter Verwendung von 8.5 ccm HNO_3. — Gef. 13.15% $(NH_4)_2O$, 61.85 MoO_3, 12.16 P_2O_5 (ber. 13.41, 61.91, 12.22). Perlberger (*Dissert.*, 27).

i) $2(NH_4)_2O,4MoO_3,P_2O_5,xH_2O$. — So lies auf S. 962 unter i) und füge dann an. — α) *Mit 5 Mol.* H_2O. — Nun folgt i) von S. 962 mit folgenden Ergänzungen:

Aus dem Filtrat von g, δ) nach Abscheidung von g, α). — Kristallinische weiße M. — Gef. 10.79 u. 10.51% $(NH_4)_2O$, 63.08 MoO_3, 16.14 P_2O_5 (ber. 11.40, 63.15, 15.57). Meschoirer (*Dissert.*, 45).

Dieselbe oder eine sehr ähnliche Verb. erhält man auf folgende Weise: Man löst 39.93 g krist. $(NH_4)H_2PO_4$ in W., erhitzt zum Sieden und trägt 50 g MoO_3 in kleinen Mengen ein, filtriert die durch Reduktion tief blau gefärbte Lsg. von einem geringen Rückstand ab, verdampft auf dem Wasserbade, entfernt einen geringen weißen mikrokristallinischen sich beim Umrühren ausscheidenden Nd. und konz. das Filtrat über H_2SO_4 stark. — Weiße feste wachsähnliche M.; gleichzeitig dünne Kristallkruste [vgl. auf S. 1483 bei k)]. — Gef. 9.44% $(NH_4)_2O$, 58.28 u. 58.43 MoO_3, 13.44 P_2O_5 (ber. für $15(NH_4)_2O$, $34MoO_3$,$8P_2O_5$,$88H_2O$: 9.29, 58.31, 13.55). — Wohl die verunreinigte Verb. i) [S. 962]. Meschoirer (*Dissert.*, 42).

Die von Meschoirer dargestellte Verb. war wahrscheinlich nicht völlig rein, weil der Gehalt an $(NH_4)_2O$ und an P_2O_5 wenig gut auf die Formel stimmt [vgl. S. 962]. Da der Gehalt an H_2O aus der Differenz ermittelt wurde, lag wohl Verb. β) vor. Perlberger (*Dissert.*, 28).

β) *Mit 6 Mol.* H_2O. — Man verfährt wie bei g, γ), entfernt aber die Nadeln sofort aus der Mutterlauge. — Gef. 10.89% $(NH_4)_2O$, 63.00 MoO_3, 14.34 P_2O_5 (ber. 11.10, 61.93, 15.27). Perlberger.

Auf S. 962 ist hinter i) einzufügen:

k) *Ammoniumphosphordimolybdate.* α) *Neutral.* $(NH_4)_2O,2MoO_3,P_2O_5,2H_2O$ (?). — Ist jedenfalls die Kristallkruste, die nach i, α) [vgl. S. 1482] erhalten wird, aus der aber die Verb. nicht rein darzustellen ist, und die auch durch Umsetzung mit KCl nicht $K_2O,2MoO_3,P_2O_5$ liefert. — Gef. 10.25% $(NH_4)_2O$, 59.49 MoO_3, 21.79 P_2O_5 (ber. für $9(NH_4)_2O$, 19 $MoO_3,7P_2O_5,21H_2O$: 10.23, 59.78 21.72). Meschoirer (*Dissert.*, 43).

β) *Sauer.* $2(NH_4)_2O,H_2O,4MoO_3,P_2O_5,4H_2O$. *Bzw.* $(NH_4)_2HPO_4,2MoO_3,2H_2O$. — Gibt, in wenig W. gelöst und tropfenweise mit H_2O_2 versetzt, eine örtlich rotbraune Färbung, die durch Schütteln gelb wird. Ein komplexes Ozosalz bildet sich nicht, sondern es fällt beim Konzentrieren $2(NH_4)_3PO_4,5MoO_3,18H_2O$ [s. dieses] aus, dessen Mutterlauge über H_2SO_4 zu einer amorphen M. gesteht, die zwar reich an aktivem O ist, aus der sich aber ein chemisches Individuum nicht isolieren läßt. Die Frage nach der Existenz von komplexen Ozomolybdophosphaten ist also wahrscheinlich zu verneinen. Mazzucchelli u. Zangrilli.

Molybdän und Kohlenstoff.

Im letzten Absatz auf S. 964 lies:

B. Molybdän, Kohlenstoff und Sauerstoff, außer Komplexsäuren. a) *Molybdäncarbonyl.* $Mo(CO)_6$. — Man reduziert Molybdänoxychlorid (dargestellt durch wiederholtes Erhitzen einer konz. Mo-Lsg. in HNO_3 mit HCl) bei niedriger Temp. durch H und behandelt das so erhaltene nicht sehr aktive Mo bei einem Mindestdruck von 150 Atm. und etwa 200° mit CO. Sehr geringe Ausbeute. — Weiße stark brechende Kristalle. D. 1.96. Verdampft vor dem Schmelzen. In H oder CO leicht bei 30° oder 40° sublimierbar. Die Zers. der Dämpfe beginnt bei 150°. Wird von oxydierenden Agenzien, besonders Br, schnell angegriffen, indem CO entfernt wird und Molybdänsäure in Suspension bleibt. L. in Ae. und Benzol. — Gef. 0.0279 g Mo auf 0.0432 g CO, also Mo : CO = 1 : 6. L. Mond, H. Hirtz u. M. D. Cowap (*J. Chem. Soc.* **97**, (1910) 808).

b) *Dimethylmolybdat.* $MoO_4(CH_3)_2$. — Nun folgt der letzte Absatz von S. 964.

C. Verbindungen von Molybdänoxyden mit Essigsäure, Oxalsäure und Weinsäure. — Gleich hier hinter ist auf S. 965 einzufügen. — [Vgl. a. S. 908 und 1461.]

C^2) *Mit Oxalsäure.* b) *Molybdänioxalat.* — Zu S. 965, Ende von Abschnitt C^2, b). — Die intensiv braungelbe undurchsichtige Lsg., die durch elektrolytische Reduktion der Lsg. von 3.5% MoO_3 in 2 n. Oxalsäure [vgl. S. 1457] erhalten wird, gibt durch Eindampfen auf dem Wasserbad oder durch Eindunsten in der Leere, auch unter Zusatz von Alkalioxalaten, keine Kristalle, wahrscheinlich weil $Mo^{\cdots}$-Oxalat und seine Doppelsalze bei gewöhnlicher Temp. äußert ll. sind. Die eingedampften Lsgg. liefern nach Entfernung der abgeschiedenen Oxalsäure oder Oxalate als Rückstand eine braune sirupdicke Fl. A. Chilesotti (*Z. Elektrochem.* **12**, (1906) 164).

e) *Ammoniummolybdänoxalate.* α) $(NH_4)_2O,2MoO_3,C_2O_3$. — Zu S. 966, Z. 3 des Abschnitts e, α). — Die Krusten lassen sich von den Nadeln nicht befriedigend trennen. — Man dampft die gemischte Lsg. von 2 Mol. $3(NH_4)_2O$, $7MoO_3$, von 1 Mol. $(NH_4)_2C_2O_4$ und von 6 Mol. Oxalsäure zur Kristallisation ein. Quantitative Ausbeute. — Gef. 12.68% $(NH_4)_2O$, 68.72 MoO_3, 17.69 C_2O_3 (ber. wie auf S. 966). Chr. Kerkhoven (*Über Ammoniumoxalovanadinmolybdate, Dissert., Bern* **1902**, 12 u. 13).

γ) $(NH_4)_2O,MoO_3,C_2O_3,H_2O$. — Zu S. 966, Z. 6 vom Abschnitt e, γ). — Aus 1 Mol. $3(NH_4)_2O,7MoO_3$, 4 Mol. $(NH_4)_2C_2O_4$ und 3 Mol. Oxalsäure wie bei α). Quantitative Ausbeute. Kerkhoven (*Dissert.*, 13).

Zu S. 966, Ende. — Gef. 18.04% $(NH_4)_2O$, 50.0 MoO_3, 24.95 C_2O_3 (ber. wie auf S. 966). Kerkhoven.

Auf S. 967 ist hinter dem ersten Absatz einzufügen:

f) *Ammoniumpermolybdänoxalate.* α) *Allgemeines.* — Die Unters. der Gefrierpunktserniedrigungen, die eine Lsg. von $(NH_4)HC_2O_4,MoO_3$ nach Zusatz von H_2O_2 gibt [Zahlentabellen im Original], zeigt, daß in verd. Lsg. ein Persalz mit einfachem Mol. existiert. A. Mazzucchelli u. G. Zangrilli (*Gazz. chim. ital.* **40**, (1910) II, 62; auch *Atti dei Linc.* [5] **18**, (1909) II, 259).

β) $3[(NH_4)_2C_2O_4,MoO_3]O,2H_2O$(?). — Ein Salz von ungefähr dieser Zus. bildet sich nach den Analysen [die nicht angegeben werden], wenn man verd. Lsgg. von $(NH_4)_2C_2O_4MoO_3$ (1 T.) mit H_2O_2 (1.2 T.) mischt und durch mäßigen Zusatz von A. ausfällt, als leichte Flocken, gemengt mit öligen Tropfen, die dann fest werden. Mazzucchelli u. Zangrilli (*a. a. O.*, 50).

γ) $(NH_4)_2C_2O_4,2MoO_4,3H_2O$. — Man löst $(NH_4)HC_2O_4,MoO_3$ in w. H_2O_2 und konz. zur Kristallisation. — Lebhaft orangefarbiges Pulver. Fast unl. in k. W., wl. in w. W. Wird durch überschüssiges W. hydrolysiert [Zahlen im Original]. — Gef. 6.58% NH_3, 20.95 C_2O_4, 55.43 MoO_3, 5.67 O (ber. 6.82, 17.66, 57.8, 6.43). Mazzucchelli u. Zangrilli (*a. a. O.*, 52).

δ) $(NH_4)_2C_2O_4,MoO_4$. — Die Existenz der Verb. wird durch die Ergebnisse von Gefrierpunktserniedrigungs-Verss. an $(NH_4)_2C_2O_4,MoO_3$ nach Zusatz von H_2O_2 bewiesen. [Zahlen und ihre Interpretation im Original.] Mazzucchelli u. Zangrilli (*a. a. O.*, 60). — Aus der Lsg. von $(NH_4)_2C_2O_4,MoO_3$ (1 T.) mit 10%ig. H_2O_2 (1.5 T.) mit der Zeit. Trocknen auf Papier. — Glänzende kleine, nicht hygroskopische, ll. Kristalle. Unterliegt in verd. Lsg. einer Hydrolyse mit teilweiser Abtrennung von H_2O_2. Mazzucchelli u. Zangrilli (*a. a. O.*, 50).

	Berechnet	Mazzucchelli u. Zangrilli Gefunden	
NH_3	11.99	10.54	
C_2O_4	30.97	28.93	
MoO_3	50.69	50.83	
O aktiv	5.63	5.49	5.01

C^3. *Mit Weinsäure.* c) *Molybdänweinsäure.* — Zu S. 967, Ende von Abschnitt C^3, c). — $MoO_3,2H_2O$ erhöht das Drehungsvermögen aktiver Weinsäure sehr stark; das Maximum liegt bei dem Verhältnis $3MoO_3 : H_4C_4O_6$. A. Rosenheim u. H. Itzig (*Ber.* **33**, 707; *C.-B.* **1900** I, 803). $[\alpha]_D^{17} = +506°$. Rosenheim u. Itzig. Es liegt eine Verb. vor und nicht etwa nur ein Einfluß der H-Ionen der Molybdänsäure (wie aus Verss., bei denen zu einer Fl. der Zus. $3MoO_3,H_6C_4O_6$ wachsende Mengen HCl bzw. CH_3COOH gefügt wurden, hervorgeht). Ähnlich wie die einfachen verhalten sich auch die Polymolybdänsäuren. Die Gruppe $H_4C_4O_6,MoO_3$ ist merklich polymerisiert, als neutrale Molekel, wie als Anion (wie kryoskopische Verss. [Zahlen im Original] zeigen). A. Mazzucchelli (*Atti dei Linc.* [5] **19** (1910) II, 439; *C.-B.* **1911** I, 380). — [Weitere Angaben über das Drehungsvermögen bei den einzelnen Verbb., namentlich unter Mo und K, sowie Mo und Na.] [Vgl. a. S. 908 und 1461.]

Auf S. 967 ist vor Abschnitt D. einzufügen:

d) *Ammoniummolybdotartrat.* α) *Allgemeines.* — Fügt man zu Rechtsweinsäure Ammoniummolybdat, so wächst das Drehungsvermögen genau mit der Menge des zugefügten Salzes, bis davon $^1/_{32}$ Aeq. zugegeben worden ist; dann entfernen sich die Zahlen etwas von der Proportionalität, bis $^1/_4$ Aeq. erreicht ist. Für Salzmengen zwischen $^1/_4$ und $^1/_3$ Aeq. ist die Vergrößerung der Drehung, bezogen auf Zusatz derselben Menge Molybdat, ziemlich genau halb so groß wie vorher. Das Maximum der Drehung ist 57 mal so groß wie die von reiner Weinsäure und liegt bei $^1/_3$ Aeq. Die Drehung bleibt merklich konstant für Veränderungen im zugefügten Salz-Gew. von $^{42.66}/_{128}$

bis $^{56}/_{128}$. Für noch größere Mengen Molybdate sinkt sie schnell und nimmt bei etwa 1 Aeq. einen ungefähr konstanten Wert an. [Ausführliche Zahlentabelle im Original.] D. Gernez (*Compt. rend.* **105**, (1887) 805).

β) $(NH_4)_2H_4C_4O_6,MoO_3$. — In Lsg. erhalten durch Mischen einer titrierten Lsg. von reiner gewöhnlicher Weinsäure mit einer solchen von $(NH_4)_2MoO_4$ (aus der Lsg. des gewöhnlichen Molybdats mit überschüssigem NH_3 durch A. gefällt), deren Titer durch Best. des fixen Rückstands von MoO_3 festgestellt wird. Das optische Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ beträgt für Lsgg. mit c g $H_6C_4O_6$ in 100 ccm Lsg. bei 14°:

c	1.646	0.823	0.412	0.206	0.103
$[\alpha]_D$	526°	510°	480°	425°	364°

A. Mazzucchelli u. M. Borghi (*Gazz. chim. ital.* **40**, (1910) II, 243).

e) *Permolybdänweinsäuren und Permolybdäntartrate. Bzw. Ozomolybdoweinsäuren und Ozomolybdotartrate.* — [Vgl. a. S. 1462.] — Molybdotartrate lassen sich durch H_2O_2 nicht in feste Persalze überführen, wenn auch deren Existenz in der Lsg. sich durch polarimetrische Bestt. nachweisen läßt. A. Mazzucchelli (*Atti dei Linc.* [5] **18**, (1909) II, 259; *C.-B.* **1910** I, 15). Bei Zugabe von H_2O_2 zu einer auf ihre Reinheit polarimetrisch kontrollierten Lsg. von $(NH_4)_2H_4C_4O_6$, im Verhältnis 1 Mol. MoO_3 auf 2 Mol. H_2O_2, sinkt $[\alpha]_D$ bei 11° von 528° auf 203° (ein im Laufe der Zeit wieder erfolgendes Ansteigen auf 270° wird durch die Zers. von H_2O_2 verursacht) wegen B. eines nicht merklich hydrolysierten Ozomolybdotartrats, dessen Anion wohl $(MoO_3,H_2O_2)H_4C_4O_6$ ist. Verdünntere Lsgg. (mit 1 Mol. MoO_3 auf 3 Mol. H_2O_2) zeigen eine beträchtliche schwer zu erklärende Abnahme von $[\alpha_D]$ mit steigender Verd. Zur Unters. von Molybdotartraten, in denen $H_6C_4O_6 : MoO_3 < 1$, z. B. 1 : 2, 1 : 3 usw. ist, auf ihre Fähigkeit, H_2O_2 zu addieren, wurden die freien Säuren direkt vermischt (in verd. Lsgg., deren Konz. an Weinsäure = 0.408 g in 100 ccm Lsg. war). Aus $MoO_3,2H_2O$ erhält man nach Zugabe von H_2O_2 (in konstantem Verhältnis zum H_2O_2) folgende Werte [a : b = $H_6C_4O_6 : MoO_3,H_2O_2$] bei 12°:

a : b	1 : 1	1 : 2	1 : 3	1 : 4	1 : 5	1 : 6
$[\alpha]_D$	+183°	343°	385°	429°	425°	427°.

Danach wächst $[\alpha]_D$ (bezogen auf 1 Mol. $H_6C_4O_6$) durch Zufügung von Permolybdänsäure bis zum Verhältnis $H_6C_4O_6 : 4(MoO_3,H_2O_2)$ und bleibt dann konstant, woraus die Existenz von $4MoO_3,H_6C_4O_6,4H_2O_2$ zu schließen ist, da die Möglichkeit (die dasselbe Ergebnis haben würde) einer partiellen Hydrolyse einer Verb. mit geringerem Mo-Gehalt zufolge der mit mehr verd. Lsgg. ausgeführten Messungen ausgeschlossen scheint. Die Drehungen sind kleiner als für die entsprechenden Lsgg. von Molybdänweinsäure. Verss. mit gleich bleibender Weinsäuremenge bei wechselnden Verhältnissen der Mengen von MoO_3 und H_2O_2 zeigen die Existenz von Säuren, die Mo nur zum Teil als Peroxyd enthalten. Mit MoO_3,H_2O erhält man [entsprechend der obigen Tabelle]:

a : b	1 : 1	1 : 1	1 : 2	1 : 3	1 : 4	1 : 4	1 : 5	1 : 5	1 : 6
t°	22	17	17	15	22	15	25	15	15
$[\alpha]_D$	138°	164°	223°	316°	349°	375°	402°	424°	420°.

Auch hier ändert sich $[\alpha]_D$ beträchtlich mit der Temp. Konstanz der Drehung wird bei $H_6C_4O_6 : 5(MoO_3,H_2O_2)$ [dessen Existenz durch Verss. mit verdünnteren Lsgg. wie oben bei $MoO_3,2H_2O$ kontrolliert wurde] erreicht. A. Mazzucchelli u. M. Borghi (*Gazz. chim. ital.* **40**, (1910) II, 241).

C^a. Molybdate organischer Basen. a) *Äthylaminmolybdat.* $NH_2.C_2H_5,MoO_3,{}^1/_2H_2O$. — Durch Verdunsten der Lsg. von Molybdänsäure in Äthylamin über $CaCl_2$. — Weiße Schuppen. Wird beim Aufbewahren unter Verlust von Äthylamin [s. Analyse] braunrot, schließlich braun. — Gef. 22.77% $NH_2.C_2H_5$, 72.22 u. 73.03 Mo_2O_3 (ber. 27.77, 72.23). E. Meyer bei Fr. L. Sonnenschein (*J. prakt. Chem.* **67**, (1856) 151).

b) *Teträthyliummolybdat.* $N(C_2H_5)_4O,MoO_3,1{}^1/_2H_2O$. — Man verdampft wss. Teträthyliumhydrat mit überschüssiger frisch gefällter Molybdänsäure auf dem Wasserbade langsam zur Trockne, löst den Rückstand in w. W., filtriert und verdunstet das Filtrat über H_2SO_4. — Weiße Kristallmasse. Sehr zerfließlich. Färbt sich allmählich bläulich. Ll. in W. Wl. in A. Rötet Lackmus schwach. — (Gef. bei 100° getrocknet) im Mittel 45.10% $N(C_2H_5)_4O$, 45.66 MoO_3, 8.90 H_2O (ber. 45.25, 45.90, 8.85). A. Classen (*J. prakt. Chem.* **93**, (1864) 446).

c) *Anilinmolybdat.* $2C_6H_5.NH_2,3MoO_3,5H_2O$. — Man mischt h. konz. Lsgg. von Ammoniummolybdat und überschüssigem Anilinchlorhydrat, löst die nach Trübung der Fl. entstehenden und bald fest werdenden feinen hellgelben öligen Tröpfchen in überschüssigem sd. W. und läßt die hellbraune Lsg. erkalten und einige Stunden stehen. — Durchsichtige prismatische glänzende zu strahlenförmigen Gruppen angeordnete harte Kristalle, die leicht zu einem weißen Pulver zerfallen. Verliert beim schwachen Erhitzen W., wird bei höherer Temp. zers. A. Ditte (*Compt.rend.* **105**, (1887) 813). [Analysen fehlen.]

d) *Pyridinmolybdat.* $C_5H_5N,3MoO_2(OH)_2$. — Man versetzt Na_2MoO_4-Lsg. (aus Molybdänsäure und NaOH, filtriert) mit einer filtrierten Lsg. von Pyridinsulfat oder -acetat, saugt den Nd. ab und wäscht mit verd. A. — Weißer Nd. Wl. in k. W., ll. in heißem. — Gef. 14.07% C_5H_5N, 51.17 Mo (ber. 13.98, 50.97). L. Pincussohn (*Beiträge z. Kenntnis der Pyridinverbb., Dissert., Berlin* **1897**, 35).

e) *Guanidiniummolybdate.* α) $(CN_3H_5)_2H_2MoO_4$. — In Lsg. aus 1 Mol. $(CN_3H_5)_2H_2CO_3$ und 1 Mol. MoO_3. A. Rosenheim u. J. Pinsker (*Z. anorg. Chem.* **70**, (1911) 78).

β) $(CN_3H_5)_2H_2Mo_3O_{10},5H_2O$. — Man erwärmt die mit 2 Mol. $(CN_3H_5)_2H_2CO_3$ versetzte Suspension von $(CN_3H_5)_4H_8[Si(Mo_2O_7)_6],6H_2O$ in W., filtriert die farblose Lsg. von SiO_2 und läßt erkalten. — Farblose verfilzte Nadeln. — Gef. 17.80% CN_3H_5, 65.78 MoO_3 (ber. 17.94, 65.64). Rosenheim u. Pinsker (*a. a. O.*, 84).

Auf S. 967 lies im Abschnitt D.:

D. Molybdän-Cyan-Verbindungen. a) *Molybdändioxydicyanid.* $MoO_2(CN)_2$. — Nun folgt Abschnitt D. von S. 967, dann:

b) *Molybdäncyanwasserstoffsäure.* $H_4Mo(CN)_8,6H_2O$. — Auch hier liegt wohl wie bei $K_4Mo(CN)_8,2H_2O$ nicht das außerordentlich beständige komplexe Anion $[Mo^V(CN)_8]'''$ (durch Titration mit $KMnO_4$ gef. 1.95 u. 1.95% O (ber. 1.92)), sondern nach Miolati bei A. Rosenheim (*Z. anorg. Chem.* **66**, (1910) 95) $Mo^{IV}(CN)_4$ vor. — Man versetzt eine möglichst konz. wss. Lsg. von $K_4Mo(CN)_8,2H_2O$ unter äußerer Eiskühlung mit überschüssiger rauchender HCl, D. 1.19, saugt auf gehärtetem Filter schnell ab, trocknet oberflächlich durch Abpressen auf Thon, behandelt (am besten in kleinen Anteilen) mit w. abs. A., filtriert vom Ungelösten ab, versetzt die gelbe alkoh. Lsg., unter Kühlung in Eis-NaCl, mit Ae., bis sich ein schweres tief gelbes Öl abscheidet, läßt stehen, gießt die alkoh. Lsg. vom Öl ab, löst letzteres in einigen Tropfen W., setzt wieder rauchende HCl zu, zentrifugiert, gießt die wasserklare Lauge ab und trocknet auf Thon. Etwas anhaftende HCl kann durch kurzes Stehen im Vakuumexsikkator über KOH entfernt werden. — Feine gelbe Nadeln. Zers. sich nach ein- bis zweistündigem Stehen unter Braunfärbung. Ll. in W. und in abs. A. Die Lsgg. sind bei gewöhnlicher Temp. beständig. A. Rosenheim, A. Garfunkel u. F. Kohn (*Z. anorg. Chem.* **65**, (1909) 167).

	Berechnet	Rosenheim, Garfunkel u. Kohn Gefunden		
Mo	23.08	23.17	23.31	23.23
CN	50.00	50.31	50.32	
H_2O	25.96	25.37		

c) *Pyridiniummolybdäncyanid.* $(C_5H_6N)_4Mo(CN)_8$. — Man fällt alkoh. Lsg. von b) durch Pyridin, saugt ab und wäscht mit abs. A., dann mit Ae.

— Tief gelber Kristallbrei. Gibt an der Luft leicht Pyridin ab. Rosenheim, Garfunkel u. Kohn (*a. a. O.*, 168).

	Berechnet	Rosenheim, Garfunkel u. Kohn Gefunden	
Mo	15.38	15.13	15.85
N	26.92	26.15	26.50

E. Molybdänrhodanidverbindungen. — Auf S. 967, Z. 2 v. o. im vorletzten Absatz ist einzufügen:

a) *Allgemeines.* — KSCN gibt in HCl-Lsgg. von Mo-Verbb., in denen Mo weniger als sechswertig ist (Mo_2O_3,Mo_3O_8,MoO_2) karminrote Färbung (die HCl-Lsg. von Mo_2O_3 wird durch konz. KSCN-Lsg. erst rotgelb, dann dunkler, dann rot), wohl infolge B. von $Mo_2(SCN)_3$ und $Mo(SCN)_2$. Konz. HCl-Lsg. von MoO_3 wird nur gelb, vielleicht durch B. von Persulfocyansäure, rot erst durch Reduktionsmittel (naszierenden H). Die Färbung verschwindet nach einiger Zeit; es entsteht (je nach der Menge MoO_3) eine braune oder schwach gelbe Fl., wohl durch gleichzeitig entbundenen H_2S. Die karminrote Verb. ist sll. in Ae., unl. in CS_2 oder Chloroform. Die konz. äth. Lsg. (erhalten durch Ausschütteln der wss. mit Ae.) ist karminrot, die sehr verd. gelb bis rotgelb. So lassen sich noch $^1/_{300\,000}$ T. MoO_3 nachweisen, wenn man reduziert. Bringt man die HCl enthaltende Lsg. in Ae. auf dem Wasserbade zur Trockne, so erhält man eine violettschwarze glänzende kristallinische M., die lauchartig nach Äthylrhodanid riecht, äußerst hygroskopisch ist und sich in W. dunkel chromgrün unter Hinterlassung eines kleinen Rückstandes, in Ae. karminrot oder dunkel rotgelb löst. C. D. Braun (*Z. anal. Chem.* **2**, (1863) 37). [Vgl. a. W. Skey (*Chem. N.* **16**, (1867) 201).] Eine bestimmte Verb. konnte nicht isoliert werden. E. Péchard (*Compt. rend.* **118**, 804; *C.-B.* **1894** I, 953). Trägt man in 10%ige wss. HSCN MoO_3 ein, so erhält man schon in der Kälte eine schwach rot gefärbte Lsg., die bei mehrstündigem Schütteln intensiver, beim Erwärmen schnell stärker und beim Kochen am Rückflußkühler tief rot wird. Diese Lsg. hinterläßt beim Einengen auf dem Wasserbade oder über H_2SO_4 einen schwarzen grün glänzenden amorphen Rückstand [siehe b)]. B. Kalischer (*Zur Kenntnis der Halogenide des höherwert. W u. Mo., Dissert., Berlin* **1902**, 43). Versetzt man Alkalimolybdat-Lsg. beliebiger Konz. mit 20- bis 25%ig. Alkalirhodanid-Lsg., so entsteht bei Zusatz von H_2SO_4 Gelbfärbung, die beim Erhitzen zunimmt und rotbraun wird. Die Rotfärbung geht in Ae. über und tritt noch bei 0.1 mg Mo sehr deutlich auf. A. Rosenheim u. M. Koss (*Z. anorg. Chem.* **49**, (1906) 149). Die tief rote Lsg., die auch durch elektrolytische Reduktion, J. Sand u. O. Burger (*Ber.* **38**, (1905) 3384), erhalten werden kann, gibt rote und gelbe Verbb. Die ersteren enthalten Mo^V, J. Sand u. O. Burger (*Ber.* **39**, (1906) 761), Rosenheim u. Koss; die letzteren Mo^{IV}, Sand u. Burger, J. Sand u. J. Maas (*Ber.* **40**, (1907) 4504), Mo^{III}. J. Maas u. J. Sand (*Ber.* **41**, 1861; *C.-B.* **1908** II, 149); A. Rosenheim u. A. Garfunkel (*Ber.* **41**, (1908) 2387); A. Rosenheim (*Ber.* **42**, (1909) 2295). Die Formel ist $R_3Mo^{III}(SCN)_6(OH_2)$. Früher wurde $R_3Mo^{IV}(OH)(SCN)_6$ [s. S. 976] angenommen, weil eine HCl-Lsg. von reinem $MoCl_3$ keine Spur der gelben Salze liefert. Diese entstehen gleichfalls nicht, wenn man die Lsg. erhitzt und nach dem Abkühlen mit NH_4SCN, dann mit NH_3 versetzt und filtriert. Läßt man aber die grüne Mo-Lsg. mit viel NH_4SCN bei Luftabschluß etwa 12 Stunden stehen, so bleibt, nach dem Übersättigen mit NH_3, Mo in Lsg., aus der sich dann gelbes Zn-Salz gewinnen läßt. Dies spricht für $R_3Mo(SCN)_6(OH_2)$. Maas u. Sand. Aus der Zus. des Thalliumsalzes $Tl_3Mo(SCN)_6$ folgt, daß die Hexarhodanatosalze weder Konstitutionswasser noch OH enthalten. Das Anion $[Mo(SCN)_6H_2O]'''$ wäre auch etwas ungewöhnlich konstituiert. Rosenheim u. Garfunkel. Dies wird bestätigt durch den Isomorphismus von $K_3Mo(SCN)_6$, $4H_2O$ mit der analogen Cr-Verb., die nicht nach $K_3[Cr(SCN)_6H_2O],4H_2O$ zusammengesetzt ist, Rosenheim, und durch die Analyse des Na-Salzes, das, ebenso wie

die Verbb. anderer komplexer Metallrhodanto-Anionen, 12 Mol. Kristall-H_2O hat. Die von J. Maas u. J. Sand (*Ber.* **41**, (1908) 3367) erhobenen Bedenken gegen die Richtigkeit der analytischen Daten sind hinfällig. A. Rosenheim (*Ber.* **42**, (1909) 149). Die verschiedenen komplexen Hexarhodanotosalze des Mo sind untereinander nicht isomorph, wohl aber die einzelnen isomorph mit den entsprechenden Cr-Verbb. Rosenheim nach Blass.

b) $Mo(OH)(SCN)_4,3H_2O$. — Ist eine Verb. von Mo^V. Vgl. $2C_5H_5N.HSCN\ MoO(SCN)_3$. — Man dunstet die durch Kochen erhaltene Lsg. von MoO_3 in HSCN [s. unter a)] im Exsikkator oder auf dem Wasserbad ein. — Schwarzer stark glänzender Rückstand mit grünen Reflexen. Bläht sich beim Erhitzen im Porzelantiegel sehr stark auf unter Entw. übel riechender Dämpfe; erst nach längerer Zeit ist die Umwandlung in reines MoO_3 beendet. Ist äußerst hygroskopisch und bleibt selbst im gut schließenden Wägeglas nicht vollständig trocken. — Gef. 23.28 u. 23.38% Mo, 32.25, 33.21 u. 32.60 S (ber. 24.00, 32.00). Kalischer.

c) *Ammoniummolybdänhexarhodanid.* $(NH_4)_3Mo(SCN)_6,4H_2O$. *Bzw.* $(NH_4)_3[Mo(SCN)_6,H_2O],3H_2O$ nach Maas u. Sand [vgl. unter a)]. — So lies auf S. 967 auf Z. 2 und 3 des vorletzten Absatzes.

Zu S. 967, Z. 4 v. u. im vorletzten Absatz. — Rhombisch. a : b : c = 0.6072 : 1 : 0.8841. Meist skelettartig ausgebildete Zwillinge nach {021}, das als Fläche nicht auftritt, mit {111}, weniger entwickelt {001} und {101}. (001) : (111) = *59°35′; (001) : (101) = *55°31′; (111) : ($\bar{1}11$) = 95°14′; (111) : ($1\bar{1}1$) = 53°11′; (001) : (001) = 58°59′. Optische Untersuchung wegen der Undurchsichtigkeit der Kristalle unmöglich. C. Blass (*Z. Kryst.* **48**, (1911) 22).

Zu S. 967, Z. 2 v. u. im vorletzten Absatz. — Verliert über H_2SO_4 in der Leere nur 3 Mol. H_2O (gef. 9.62%, ber. 9.74), sodaß 1 Mol. H_2O verhältnismäßig fest gebunden ist. Maas u. Sand (*Ber.* **41**, (1908) 3367). [Vgl. a. das K-Salz.] [S. aber oben.]

Zu S. 967, Ende des vorletzten Absatzes. — Gef. 60.87% SCN (ber. 61.06). Maas u. Sand.

d) *Ammoniummolybdänhexarhodanidacetat.* $(NH_4)_3[Mo(SCN)_6(OH_2)].CH_3.CO_2H$. — So lies auf S. 967, Z. 5 und 4 v. u.

F. Verbindungen von Molybdänhalogeniden und Molybdänrhodaniden mit organischen Stoffen. F[1]. *Von Molybdänchloriden.* b) *Mit Pyridin.* — Auf S. 968 ist vor α) einzufügen:

α°) $3C_5H_5N.HCl,Mo_3Cl_6,3H_2O$. Bzw. $(C_5H_5N)_3H_3Mo_3Cl_9,3H_2O$. *Pyridiniummolybdändichlorid.* — Man versetzt eine Lsg. von $Mo_3Cl_6.HCl,4H_2O$ in alkoh. HCl mit einer alkoh. Lsg. von $C_5H_5N.HCl$. Fast quantitative Ausbeute. — Tief gelbe Nadeln. A. Rosenheim u. F. Kohn (*Z. anorg. Chem.* **66**, (1910) 6).

	Berechnet		Rosenheim u. Kohn Gefunden			
N	4.66	5.07	5.15	4.68	4.30	
Mo	32.03	32.19	32.08	31.65	31.66	32.31
Cl	35.45	35.15	36.39	35.56		

β) $2C_5H_5N.HCl,MoOCl_3$. — Zu S. 968, Z. 5 im Abschnitt b, β). — Man läßt alkoh. HCl längere Zeit auf MoO_3 einwirken und setzt dem grünen Filtrat Pyridinchlorhydrat zu. Bei Eiskühlung kristallisieren schnell reichlich verfilzte Nadeln, die schnell abgesaugt und auf Thon getrocknet werden. Kalischer (*Dissert.*, 41).

Zu S. 968, Z. 3 v. u. im Abschnitt b, β). — Ll. in W. mit brauner Farbe, l. in A. und Ae. mit grüner. Kalischer.

Zu S. 968, Schluß von Abschnitt b, β). — Gef. 25.00% MoO, 38.57 Cl (ber. 24.92, 39.49). Kalischer.

F². *Von Molybdänbromiden.* a) *Mit Pyridin.* — Gleich hier hinter ist auf S. 970, Z. 1 v. o. einzufügen. — [S. a. KALISCHER unter MoO_3 (S. 1454).]

F⁴. *Von Molybdänrhodaniden.* c) *Mit Pyridin.* — Gleich hier hinter ist auf S. 972 einzufügen:

α⁰) $3C_5H_5N.HSCN,Mo(SCN)_3,4H_2O$. *Bzw.* $(C_5H_5N)_3H_3Mo(SCN)_6,4H_2O$. — Aus β) in der Leere über H_2SO_4 oder schneller durch Erwärmen im CO_2-Strome auf 90° bis 100°. — Rot. Wird in feuchter Luft oder NH_3-Atmosphäre hellgelb. Klar l. in Methylalkohol. Gibt auf Zusatz von Pyridin wieder β). — SAND u. BURGER fanden für α) 12.86 u. 12.98% Mo, 26.07 S, 41.00 u. 38.07 C, 17.43 N; nach α⁰) ber. 12.75, 25.50, 33.34, 16.73, sodaß nur C nicht auf die Formel α⁰) stimmt. ROSENHEIM u. GARFUNKEL (*a. a. O.*, 2391).

Hinter Abschnitt c, α) lies auf S. 972:

β) $3C_5H_5N.HSCN,Mo(SCN)_3,3C_5H_5N$. *Bzw.* $(C_5H_5N)_6H_3Mo(SCN)_6$. *Bzw.* $(C_5H_5N)_3H_3Mo(SCN)_6,3C_5H_5N$. — Es liegt eine Mo^{III}-Verb. vor, wie sich durch ammoniakalische Ag-Lsg. nachweisen läßt. ROSENHEIM u. GARFUNKEL.

Zu S. 972, Z. 4 im Abschnitt β). — In der Leere über H_2SO_4 oder beim Erhitzen auf 90° bis 100° entweichen bis zur Gewichtskonstanz 3 Mol. (gef. 2.85 u. 2.69 Mol.) Pyridin. [Vgl. α⁰).] Diese sind als „Kristallpyridin" aufzufassen. ROSENHEIM u. GARFUNKEL.

Zu S. 972, Ende. — Gef. 10.70% Mo, 21.03 S, 46.98 C, 3.22 H, 17.65 N (ber. 10.45, 20.95, 47.07, 3.49, 18.30). ROSENHEIM u. GARFUNKEL.

δ) $2C_5H_5N.HSCN.Mo(OH)_2(SCN)_3$. — Zu S. 973, Z. 1 im Abschnitt δ) vor 1. — Nach KALISCHER $2C_5H_5N.HSCN,MoO(SCN)_3$.

Zu S. 973, Z. 3, Darst. (2) im Abschnitt δ). — Man gibt zu der roten Lsg. von MoO_3 in HSCN krist. Pyridinrhodanid. Je nach der Konz. scheidet sich entweder sofort eine schwarze sirupähnliche M. ab, oder man erhält Kristalle. KALISCHER. — 3. Aus der dunkelroten Lsg. von $MoCl_5$ in HSCN durch Pyridinrhodanid. KALISCHER.

Zu S. 973, Z. 5 im Abschnitt δ). — Nach (2) schwarze glänzende rhombische Kristalle oder schwarzer Sirup, der bei längerem Stehen unter dem Exsikkator fest wird. Nach (3) schwarz, kristallinisch. — Nicht hygroskopisch und äußerst beständig an der Luft. (Gegensatz zu Molybdänrhodanid). Zersetzt sich beim Kochen mit W., ohne sich in diesem zu lösen. L. in A. und Chloroform mit dunkelroter Farbe. KALISCHER.

Zu S. 973, Ende von Abschnitt δ):

	Berechnet	nach	KALISCHER Gefunden (2)	(3)
Mo	17.10	16.87	16.62	17.96
S	28.47	28.31	28.15	27.58
N	17.44	17.54		

Auf S. 974 ist vor „Molybdän und Kalium" einzufügen:

G. Molybdän, Kohlenstoff und Phosphor. *Guanidiniumsalze der Phosphorduodecimolybdänsäure.* a) *Allgemeines.* — Wird zu einer w. wss. Lsg. von $H_3PO_4(MoO_3)_{12}$ aus einer Bürette allmählich eine etwa 10%ige Lsg. von Guanidiniumkarbonat gesetzt, so scheidet sich zuerst ein swl. tief gelber mikrokristallinischer Nd. von b) ab, dessen Menge zunimmt. Er löst sich bei weiterem Zusatz von $(CN_3H_5)_2H_2CO_3$ zu der stark erwärmten Lsg. langsam unter Hellerfärbung der Fl. Übersteigt die Menge des Zusatzes nicht 3.5 Mol. $(CN_3H_5)_2H_2CO_3$ auf 1 Mol. $H_3PO_4(MoO_3)_{12}$, so scheiden sich beim Erkalten hellgrünlichgelbe Säulen von c) ab. Wird noch mehr $(CN_3H_5)H_2CO_3$ zugesetzt, so kristallisieren aus der farblos gewordenen Lsg. schneeweiße ver-

filzte Kristallnadeln des Salzes einer an MoO_3 ärmeren Säure. A. Rosenheim u. J. Pinsker (*Z. anorg. Chem.* **70**, (1911) 77).

b) $(CN_3H_5)_3H_7[P(Mo_2O_7)_6],10H_2O$. — 1. Man löst 12 Mol. MoO_3 in sd. wss. Lsg. von 12 Mol. $(CN_3H_5)_2H_2CO_3$, setzt 1 Mol. H_3PO_4 zu, säuert stark mit HCl an (weniger gut mit HNO_3, da Guanidiniumnitrat wl. ist), wodurch die farblose Lsg. plötzlich tief gelb wird, saugt die sofort ausgeschiedene Verb. ab und trocknet an der Luft. — 2. Nach a). Weniger bequem. — Tief gelb, mikrokristallinisch. Fast unl. Rosenheim u. Pinsker (*a. a. O.*, 78).

c) $(CN_3H_5)_7H_7[P(Mo_2O_7)_6],8H_2O$. — Man setzt zu einer Suspension von 1 Mol. der Verb. b) in h. W. allmählich 2 Mol. $(CN_3H_5)_2H_2CO_3$ und läßt erkalten. Fast quantitative Ausbeute. [S. a. unter a).] — Hellgelbe Kristalle. Wl., aber wesentlich leichter als b). Äq. Leitvermögen von $^1/_7$ Mol. bei 25°:

v	32	64	128	256	512	1024
λ	[73.0]	83.0	95.0	106.2	120.5	145.2

$\lambda_{1024} - \lambda_{32} = 72.2$. λ_{32} wegen der zu geringen Löslichkeit graphisch extrapoliert. Die Größenordnung der Einzelleitfähigkeiten und der Wert von $\lambda_{1024} - \lambda_{32}$ beweisen das Vorliegen des Neutralsalzes einer siebenbasischen Säure. Rosenheim u. Pinsker (*a. a. O.*, 79).

		Rosenheim u. Pinsker				Rosenheim u. Pinsker
b)	Berechnet	Gefunden		c)	Berechnet	Gefunden	
N	5.68	5.86	5.80	N	12.15	12.57	12.40
PO_4	4.28	4.32	4.31	PO_4	3.93	3.91	3.90
MoO_3	77.87	77.78	77.75	MoO_3	71.42	70.93	71.23

Molybdän und Kalium.

I. Molybdän, Kalium und Sauerstoff. A. *Kaliummolybdate.* — Gleich hier hinter füge auf S. 974 ein:

a°) $K_2O,10MoO_3,xH_2O$. *Kaliumdekamolybdat.* α) *Mit 9 Mol. H_2O.* *Schwer lösliches Kaliumdekamolybdat.* — Durch Erwärmen einer Kaliummolybdat-Lsg., die mit der äq. Menge HCl versetzt ist, analog dem Na-Salz [s. S. 1006]. — Verliert bei 110° 6.56%, entsprechend 6.19 Mol. H_2O, enthält also bei dieser Temp. annähernd 3 Mol. Konstitutionswasser. Fast unl. in h. und k. W. 100 g W. lösen bei 100° 0.682 g. — Gef. 13.94% K_2MoO_4, 76.22 u. 76.52 MoO_3, 9.66 u. 9.76 H_2O (ber. 14.05, 76.42, 9.55). J. Felix (*Zur Kenntnis einiger Polymolybdänate und des Molybdänsäuredihydrats, Dissert., Berlin* **1912**, 37).

β) *Mit 15 Mol. H_2O.* *Lösliches Kaliumdekamolybdat.* — Man versetzt eine Lsg. von Kaliummolybdat in der Kälte mit der ber. Menge HCl oder besser doppelt soviel. — Sechseckige Prismen. L. in W. — Gef. 13.50% K_2MoO_4, 71.60 u. 71.40 MoO_3, 14.86 u. 15.15 H_2O (ber. 13.19, 71.85, 14.97). Felix (*Dissert.*, 41).

a) $K_2O,8MoO_3,13H_2O$. *Bzw.* $K_2O,H_2O,8MoO_3,12H_2O$. *Kaliumoktomolybdat.* — Zu S. 974, Z. 2 dieses Abschnitts. — Wie aus dem Verlauf der Neutralisationskurve und der des elektrischen Leitvermögens hervorgeht, liegt saures Salz vor. Felix (*Dissert.*, 19).

Zu S. 974, Z. 3 v. u. im ersten Absatz dieses Abschnitts. — 3. Durch Umsetzung äq. h. Lsgg. von $(NH_4)_2O,4MoO_3$ und K_2SO_4, letzteres im Überschuß. Kristallisation nach kurzer Zeit. G. Wempe (*Beiträge z. Kenntnis der Molybdate, Dissert., München* [Technische Hochsch.] **1911**, 35). — 4. Die Darst. aus HCl und Kaliummolybdat-Lsg. gelingt nicht. Felix.

Zu S. 974, Ende des ersten Absatzes dieses Abschnitts. — Weiße seidenglänzende kleine Nadeln, u. Mk. prismatisch, anscheinend monoklin. Wempe (*Dissert.*, 35). Enthält bei 100° bis 110° fest gebundenes Konstitutionswasser und zwar wahrscheinlich 2 Mol. Felix (*Dissert.*, 33). Wird beim Erhitzen

grün, dann schwarz, schm. bei Rotglut zu einer braunen Fl., die orangefarben kristallinisch erstarrt. Ll. in w. W. Die Lsg. wird durch $K_4Fe(CN)_6$ rotbraun. WEMPE. Äq. Leitfähigkeit Λ bei der Verd. v in l, bezogen auf 1 g-Äq., nach WEMPE (*Dissert.*, 68):

v	40	80	160	320
Λ	152.0	178.4	184.0	192.5

Zu S. 974, vor Z. 2 v. u. — Gef. nach (2): 16.06% K_2MoO_4, 68.48 u. 68.27 MoO_3, 15.53, 15.44, 15.72 H_2O (ber. 16.08, 68.12, 15.81), FELIX (*Dissert.*, 19); nach (3) 6.39% K_2O, 77.71 u. 77.91 MoO_3, 16.64 H_2O (ber. 6.29, 77.83, 15.97). WEMPE.

c) $K_2O,4MO_3$. *Kaliumtetramolybdat.* — Zu S. 975, Ende des ersten Absatzes. — Vgl. aber WEMPE unter d, β). — 2. Durch Digerieren ber. Mengen Molybdänsäure und K_2CO_3 in wss. Lsg. FELIX (*Dissert.*, 19).

d) $K_2O,3MoO_3,xH_2O$. *Kaliumtrimolybdat.* α) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Zu S. 975, Z. 3 von Abschnitt d, α). — 2. Man kocht konz. K_2CO_3-Lsg. mit überschüssiger Molybdänsäure, überschichtet mit A. und Ae., saugt das sofort ausgeschiedene Pulver ab und wäscht mit Wasser. WEMPE (*Dissert.*, 32). — 3. Man bringt die konz. filtrierte Lsg. unter (2) in ganz dünner Schicht auf eine vorher stark erwärmte Glasplatte. WEMPE (*Dissert.*, 34).

Zu S. 975, Ende des ersten Absatzes von d, α). — Nach (2) weißes kristallinisches Pulver, u. Mk. prismatisch, wahrscheinlich monoklin oder triklin, durchsichtig und glasglänzend. Nach (3) durchsichtig glasartig: besteht aus einzelnen Kristallen. Verliert (nach (2)) sein H_2O schon bei 120°. Wl. in k. W., ll. in h. W. Die Lsg. wird durch $K_4Fe(CN)_6$ hellbraun. WEMPE.

Zu S. 975, Ende von d, α):

	nach	WEMPE (2)			(3)
K_2O	16.78				18.63
MoO_3	76.81	75.87		76.39	76.96
H_2O	6.41	6.38	6.39	6.18	5.23
$K_2O,3MoO_3,2H_2O$	100.00				100.82

WEMPE ber. für $K_2O,3MoO_3,2H_2O$ bei (2) 18.61% K_2O, 75.98 MoO_3, 6.41 H_2O; bei (3) 16.43% K_2O, 77.14 MoO_3, 6.43 H_2O. Diese Zahlen und die gef. stimmen für (2) besser auf $4K_2O,11MoO_3,7H_2O$ (ber. 18.03% K_2O, 75.93, 6.04), für (3) auf $4K_2O,11MoO_3,6H_2O$ (ber. 18.18% K_2O, 76.60 MoO_3, 5.22 H_2O). PETERS.

Auf S. 975 ist hinter d, α) einzufügen:

αα) *Mit $2^3/_4$ Mol. H_2O.* — Nach (3) unter d. α) auf einer 30° bis 35° w. Glasplatte [wohl in nicht zu dünner Schicht]. — Weiß, kristallinisch. Verliert das H_2O bei schwachem Glühen. Schm. beim Erhitzen zu einer braunen Fl., die weiß, strahlig-kristallinisch erstarrt. Ll. in k. und w. W. $K_4Fe(CN)_6$ färbt die Lsg. braun. — Gef. 74.59% MoO_3, 8.75 H_2O (ber. 74.20, 8.61). WEMPE (*Dissert.*, 33).

β) *Mit 3 Mol. H_2O.* — Zu S. 975, Z. 4 von d, β), Ende von Darst. (1). — Die Zers. erfordert einige Tage. Erwärmung beschleunigt sie. Verwendet man größere Mengen von f), so gesteht alles zu einer steifen M. Nimmt der Nd. nicht mehr an Konsistenz und Vol. zu, so gibt man auf ein Filter, wäscht sorgfältig mit W. und trocknet, am besten an der Luft. WEMPE (*Dissert.*, 31).

Zu S. 975, Ende von Darst. (2) bei d, β). — 2a) Man setzt zur Lsg. von 30 g K_2MoO_4 aus einer Bürette allmählich unter Umrühren 34 ccm HCl, die 0.1975 g HCl in 1 ccm enthält. Der durch jeden Tropfen verursachte Nd. löst sich zunächst bald wieder, wird aber reichlich, ehe noch die ber. Menge HCl vollständig zugesetzt ist. Man läßt den Nd. längere Zeit in der Lsg. stehen, saugt ab und wäscht mit W. sehr oft. Leicht durch Umkristallisieren aus h. W. zu reinigen. Entsteht auch beim Titrieren von K_2MoO_4-Lsg. mit Methylorange auf Rot. Scheidet sich schon lange vor der Rötung ab. WEMPE (*Dissert.*, 30).

Zu S. 975, Ende des ersten Absatzes von d, β). — 5. Man kocht ein Gemenge von 1 Mol. K_2CO_3 und 4 Mol. Molybdänsäure längere Zeit mit W., filtriert und läßt (a) das W. verdunsten oder bringt (b) die klare Lsg. in Tropfen auf eine Glasplatte, die einem w. Luftzug ausgesetzt ist. WEMPE (*Dissert.*, 34). — 6. Entsteht nicht wie $Na_2O,3MoO_3,4H_2O$ [S. 1008]. WEMPE (*Dissert.*, 31).

Zu S. 975, Z. 2 des zweiten Absatzes von d, β) — Nach (2ª) unter der Lupe feine Nadeln. Nach (5) weiße undurchsichtige amorphe Krusten (von denselben Eigenschaften wie nach SVANBERG u. STRUVE auf S. 975). WEMPE.

Zu S. 975, Ende des zweiten Absatzes von d, β). — Swl. in k. W., leichter l. in h. Wasser. WEMPE (*Dissert.*, 30). Äq. Leitfähigkeit Λ der Verb. nach (5) bei den Verdd. v, bezogen auf 1 g-Aeq., nach WEMPE (*Dissert.*, 68):

v	20	40	80	160	320
Λ	91.8	104.4	124.0	136.6	153.6

$K_4Fe(CN)_6$ gibt schmutzig-grüne Färbung, die nicht für ein Trimolybdat spricht. WEMPE (*Dissert.*, 30).

Zu S. 975, Schluß von d, β):

		nach (2ª)	WEMPE (5, a)			(5, b)	
K_2O	16.12						
MoO_3	74.48	74.30	74.41	73.05	73.14	73.65	72.27
H_2O	9.40	9.42		9.48	9.31	8.97	9.20
$K_2O,3MoO_3,3H_2O$	100.00						

Auf S. 975 ist vor dem letzten Absatz einzufügen:

γ) *Mit 11 Mol. H_2O.* — 1. Man behandelt die Mischkristalle β^1) oder β^2) unter II. b) [S. 1493] fortgesetzt mit k. W. — 2. Man saugt die unter II. b, β^3) sich ausscheidenden amorphen Prodd. ab, trocknet auf Thon und wäscht mit k. W. F. WESTPHAL (*Beiträge zur Kenntnis der molybdänsauren Salze, Dissert., Berlin* **1895**, 32).

		nach	(1)	WESTPHAL (2)	
K_2O	12.98		13.00	12.98	12.95
MoO_3	59.66		59.60	59.63	59.71
H_2O	27.36				
$K_2O,3MoO_3,11H_2O$	100.00				

dª) $4K_2O,11MoO_3$, 6 *bzw.* $7H_2O$. — Dieser Zus. entsprechen die nach (3) und (2) unter d, α) [s. vorher] erhaltenen Verbb. PETERS.

h) K_2MoO_4. *Normales Kaliummolybdat.* — Gleich hier hinter ist auf S. 976 einzufügen. — α) *Wasserfrei oder mit $^1/_2$ Mol. H_2O.*

Zu S. 977, Z. 11 v. o. — Mol. Leitfähigkeit von $^1/_2K_2MoO_4$ bei 25° ber. von F. BLACKMAN (*J. Phys. Chem.* **13**, (1909) 151):

v	32	64	128	256	512	1024
μ	123	129	133	138	140	144

Auf S. 977 ist vor B. einzufügen:

β) *Mit $^3/_4$ Mol. H_2O.* — Man kocht konz. K_2CO_3-Lsg. mit überschüssiger Molybdänsäure, tropft die filtrierte etwas grünliche Lsg. auf eine Glasplatte, die einem w. Luftzug ausgesetzt ist, und trennt mechanisch die Kristalle dieser Verb. von dem amorphen gummiartigen Nd. der Verb. d, β), in dem sie sitzen. — Kleine durchsichtige glasglänzende Kristalle. Verliert das H_2O bei etwa 120°. Ll. in W. — Gef. 57.79% MoO_3, 5.62 H_2O (ber. 57.21, 5.46). WEMPE (*Dissert.*, 31).

b) *Kaliumpermolybdate.* — Auf S. 978 ist vor c) einzufügen:

b^a) $K_2MoO_5,3H_2O$. — Man behandelt $KH_2AsO_4,2MoO_3,1\,^1/_2H_2O$ bei Ggw. von so viel W., wie kochend genügen würde, um das normale Salz zu lösen (etwa 200 ccm auf 24 g Salz), mit H_2O_2 und läßt die goldgelb gewordene Fl., die das Salz völlig gelöst enthält, stehen. — Orangegelbes Pulver. Fast unl. in k. W., mit dem es nur eine opalisierende Suspension gibt; klar l. in w. W. — Gef. 78.67% K_2MoO_4, 46.93 MoO_3, 6.03 aktiven O (ber. 77.25, 46.75, 5.20). A. Mazzucchelli u. G. Zangrilli (*Gazz. chim. ital.* **40**, (1910) II, 56).

II. Molybdän, Kalium und Stickstoff. — Gleich hier hinter ist auf S. 978 einzufügen. — a) — Nun folgt die Verb. $NKMoO(OK)_2$.

Auf S. 979 ist nach dem ersten Absatz einzufügen:

b) *Ammoniumkaliummolybdate.* — Durch doppelte Umsetzung erhält man Mischkristalle.

α) *Base : MoO_3 = 1 : 2$^1/_2$.* α^1) $[2(NH_4)_2O,5MoO_3],3[2K_2O,5MoO_3]$, 7 *oder* 8 H_2O. — 1. Man versetzt die sd. konz. Lsg. von 1 Mol. K_2MoO_4 mit einer h. gesättigten Lsg. von 2 Mol. NH_4Cl, wobei NH_3 entweicht, engt etwas ein, saugt die Kristalle ab, wäscht mit wenig k. W. chlorfrei und trocknet an der Luft. Gute Ausbeute. — 2. Man trägt die h. gesättigte Lsg. von 8 Mol. NH_4Cl in die konz. h. Lsg. von 1 Mol. K_2MoO_4 ein, wobei lebhaft NH_3 entweicht, und engt auf sd. Wasserbade ein. — Weiße perlmutterglänzende Kristallflitter. — Gef. nach (1) 2.46% $(NH_4)_2O$, 13.82 K_2O, 71.47 MoO_3 (ber. für die Verb. mit 7 Mol. H_2O 2.57, 13.92, 71.07). W. J. Baragiola (*Über das Verhalten der normalen Na- und K-Salze des W, Mo u. V gegen Ammoniumchlorid, Dissert., Bern* **1902**, 23).

α^2) $5[2(NH_4)_2O,5MoO_3],3[2K_2O,5MoO_3],7H_2O$. — Man arbeitet analog α^1) [Darst. (1) oder (2)?], dampft aber die gemischten Lsgg. auf sd. Wasserbade zur Trockne. — Weißes kristallinisches Pulver. — Gef. 6.58% $(NH_4)_2O$, 7.10 K_2O, 73.74 MoO_3 (ber. 6.62, 7.18, 73.36). Baragiola.

β) *Base : MoO_3 = 1 : 2$^1/_3$.* β^1) $3[3(NH_4)_2O,7MoO_3,16H_2O],8[3K_2O,7MoO_3,12H_2O]$. — Aus der Mutterlauge von β^2). — Mikrokristallinisch. Verhält sich gegen W. wie β^2). — Gef. 2.86% $(NH_4)_2O$, 14.20 K_2O, 67.04 MoO_3 (ber. 2.84, 13.74, 67.59). Westphal (*Dissert.*, 31).

β^2) $2[3(NH_4)_2O,7MoO_3,2H_2O],3[3K_2O,7MoO_3,4H_2O]$. — Man läßt das Gemisch k. äquimol. Lsgg. von $3(NH_4)_2O,7MoO_3$ (112.5 ccm einer 3%ig. Lsg.) und KCl (50.8 ccm einer 38%ig. Lsg.) über konz. H_2SO_4 stehen. — Sehr schön ausgebildete kleine Kristalle. K. W. zers., fortgesetzte Behandlung läßt reines $K_2O,3MoO_3,11H_2O$ zurück. — Gef. 4.90 u. 4.72% $(NH_4)_2O$, 13.12 u. 12.71 K_2O, 77.65 u. 77.81 MoO_3 (ber. 4.81, 13.05, 77.69). Westphal.

β^3) $[3(NH_4)_2O,7MoO_3],[3K_2O,7MoO_3],6H_2O$. — Man erwärmt die klare Lsg. unter β^2) auf sd. Wasserbade, trennt nach 5 Min. von einer weißen voluminösen amorphen M. (etwas NH_3 enthaltendem $K_2O,3MoO_3,11H_2O$), dampft weiter ein, nimmt dieselbe Trennung wiederholt vor, läßt die schließlich klar bleibende Lsg. kristallisieren und trocknet die monoklinen Kriställchen zwischen Fließpapier. (Die nicht mehr kristallisierende MoO_3 enthaltende Mutterlauge gibt bei weiterem Eindampfen NH_3 ab.) — Gef. 6.25 u. 6.18% $(NH_4)_2O$, 11.15 u. 11.53 K_2O, 77.71 MoO_3 (ber. 6.09, 11.01, 78.29). Westphal.

III. Molybdän, Kalium und Schwefel. — Auf S. 982 ist vor Abschnitt D. einzufügen:

C^a. *Kaliummolybdänylmolybdänsulfate.* a) *Von nicht angegebener Zusammensetzung.* — Durch eine analoge Darst. wie bei den NH_4-Verbb. [S. 924 u. 928] erhält man eine krist. K-Verb., unl. in K-Salzen. E. Péchard (*Compt. rend.* **132**, (1901) 630).

b) $K_2O,MoO_2,7MoO_3,SO_3,8H_2O$. — Aus der konz. Lsg. der (NH_4)-Verb. [S. 1469] durch KCl nach kurzer Zeit. Direktes Auftragen auf Thon. — Schwarze feine Nadeln. — Gef. 7.32% K_2O, 8.79 u. 8.83 MoO_2, 68.52 MoO_3, 4.79 SO_3 (ber. 6.47, 8.80, 69.33, 5.50), also $K_2O : MoO_2 : MoO_3 : SO_3 : H_2O$ = 1.1 : 1 : 6.9 : 0.86 : 8.4. M. K. Hoffmann (*Zur Analyse von niederen Molybdänoxydverbb. u. Beiträge z. Chemie der Salze derselben, Dissert., Bern* (*Leipzig*) **1903**, 41).

V. Molybdän, Kalium und Halogene. B. *Kaliummolybdänoxyfluoride.* c) *Kaliumfluoroxypermolybdate.* α) $2KFl,MoO_3Fl_2,H_2O$. — Zu S. 986. Ende des ersten Absatzes von c). — Potential der Lsg. von 1 g-Mol. in 15 l (gegen die Hg,HgCl, 0.1 n. KCl-Elektrode) nach Mazzucchelli u. Barbero (*Atti dei Linc.* [5] **15**, (1906) II, 39):

	große Pt-Elektrode	kleine Pt-Elektrode	Au-Elektrode
nach 1 Stunde	—0.933	—0.933	—0.897
„ 3 Stunden	—0.909	—0.909	—0.868
„ 15 Stunden	—0.881	—0.881	—0.850

Potential der mit dem gleichen Vol. der Lsg. von 1 g-Mol. von $2KFl,MoO_2Fl_2,H_2O$ gemischten Lsg. nach Mazzucchelli u. Barbero:

	große Pt-Elektrode	kleine Pt-Elektrode	Au-Elektrode
nach ½ Stunde	—0.920	—0.920	—0.841
„ 4 Stunden	—0.889	—0.889	—0.835
„ 6 Stunden	—0.872	—0.872	—0.830

G. *Kaliumperjodmolybdate.* — So lies auf S. 990. Z. 1 v. o. und füge dann an. — a) — Nun folgt G. von S. 990, dann:

b) *Von unbestimmter Zusammensetzung.* — Die in der Kälte wl. Verb. KJO_3, MoO_3 [siehe f) auf S. 989] wird in Ggw. von H_2O_2 viel mehr mit gelber Farbe l. Eine so erhaltene Lsg. (oder besser eine Lsg., die durch Zufügen von H_2O_2 zu einer h. gesättigten Lsg. von KJO_3,MoO_3 erhalten wurde) gibt bei Konz. über H_2SO_4 eine gelbe amorphe aktiven O enthaltende M.; doch steht der aktive O nicht in einfachem Verhältnis zu MoO_3, und auch bei Zusatz von A. erhält man nur Mischungen von veränderlicher Zus. A. Mazzucchelli u. G. Zangrilli (*Gazz. chim. ital.* **40**, (1910) II, 54).

VI. Kaliumphosphormolybdate. A. *Allein.* e) $3K_2O.18MoO_3,P_2O_5,xH_2O$. — So lies auf S. 991, Z. 3 v. o. und dann weiter:

α) *Mit 11 Mol. H_2O.* — Man salzt die beim Umkristallisieren von käuflicher Phosphormolybdänsäure erhaltenen letzten Laugen mit KCl aus, filtriert den gelben Nd. ab und läßt das Filtrat kristallisieren. — Gelbe Kristalle. — Gef. 9.12% K_2O, 80.12 MoO_3, 4.50 P_2O_5, also $K_2O : MoO_3 : P_2O_5 : H_2O = 3.05 : 17.6 : 1 : 10.96$. F. Elias (*Beiträge z. Kenntnis der gelben Phosphormolybdate, Dissert., Bern* **1906**, 46).

β) *Mit 14 Mol. H_2O.* — Nun folgt Abschnitt e) von S. 991 mit folgender Ergänzung zu Z. 2 v. u. in dem Abschnitt. — Gelbe dicke, leicht zerreibliche asymmetrische Prismen mit meist gekrümmten und selten paarweise parallelen Flächen, mit vorherrschendem c{001}, zu dem entweder a{100}, q{011}, b{010} und sehr klein $\rho\{10\bar{1}\}$, oder in großer Ausbildung $\rho\{10\bar{1}\}$ tritt. $a : b : c = 0.5938 : 1 : 0.64749$. $\alpha = 60°50'$, $\beta = 114°22'$, $\gamma = 115°26'$. $(010) : (001) = *112°8'$, $(100) : (001) = *75°5'$, $(0\bar{1}0) : (100) = *106°42'$, $(0\bar{1}\bar{1}) : (0\bar{1}0) = *71°50'$, $(10\bar{1}) : (100) = 48°57'$, $(011) : (100) = 64°55'$, $(10\bar{1}) : (010) = 57°16'$, $(\bar{1}01) : (011) = 78°52\frac{1}{2}'$. L. Duparc u. F. Pearce (*Bull. soc. franç. minér.* **18**, (1895) 39). [Vgl. a. P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 876).]

γ) *Mit 15 Mol. H_2O.* — Man zers. ein Gemenge von $(NH_4)_3PO_4$ und $(NH_4)_2MoO_4$, in dem $MoO_3 : P_2O_5 = 18 : 1$ ist, mit Königswasser, dampft nach vollständiger Vertreibung des NH_3 mehrmals mit HCl ein, um HNO_3 zu entfernen, verjagt HCl, nimmt mit W. auf, filtriert die gelbe Lsg., die noch durch KCl quantitativ gefällt wird, von sehr geringen Mengen MoO_3, läßt 8 Tage stehen, setzt k. gesättigte KCl-Lsg. zu und läßt kristallisieren. — Gef. 9.24% K_2O, 78.36 u. 78.10 MoO_3, 4.32 u. 4.27 P_2O_5, also $K_2O : MoO_3 : P_2O_5 : H_2O = 3.23 : 17.94 : 1 : 15.09$. Elias (*Dissert.*, 45).

f) $yK_2O,17MoO_3,P_2O_5,xH_2O$. — So lies auf S. 991 statt „f) $5K_2O,17MoO_3,P_2O_5,xH_2O$“ und füge dann an:

α) $3K_2O.17MoO_3.P_2O_5.12H_2O$. — Man erhitzt $24MoO_3.P_2O_5$ mit der auf $18MoO_3.P_2O_5$ ber. Menge H_3PO_4-Lsg. auf 140° im Schießrohr, läßt die Lsg., die neben einer reichlichen mikrokristallinischen Ausscheidung (Molybdänsäure?) erhalten, und die durch KCl teilweise gefällt wird, 4 Monate stehen, setzt k. gesättigte KCl-Lsg. zu und läßt die klare Lsg. kristallisieren. — Orangegelbe Kristalle, zll. in W. — Gef. 8.90% K_2O, 79.35 MoO_3, 4.58 P_2O_5, also K_2O: MoO_3: P_2O_5: H_2O = 2.93 : 17.08 : 1 : 12.34. Elias (*Dissert.*, 43).

β) $5K_2O.17MoO_3.P_2O_5.xH_2O$. — Nun folgt Abschnitt 7) von S. 991.

VII. Molybdän, Kalium und Kohlenstoff. A. *Verbindungen der Oxalsäure.* — So lies in Z. 1 des letzten Absatzes auf S. 992 und dann weiter:

A^1. *Mit niedrigeren Oxyden als MoO_3.* a) *Mit MoO.* — Durch Auflösen von MoO in KHC_2O_4-Lsg. — Purpurfarben. L. in Wasser. Berzelius (*Pogg.* **6**, (1826) 379).

b) *Mit MoO_2.* — Durch Lösen von Molybdändioxydhydrat in wss. KHC_2O_4. — L. in Wasser. Berzelius.

c) *Mit Mo_2O_5.* $K_2O.Mo_2O_5.2C_2O_3.xH_2O$. — Nun folgt A. a) von S. 992 unten und S. 993 oben.

A^2. *Mit MoO_3.* a) *Von unbestimmter Zusammensetzung.* — Molybdänsäure ist ll. in wss. KHC_2O_4 zu einer nicht kristallinischen Doppel-Verb. Berzelius.

Die nun auf S. 993 folgenden Verbb. b), c), d) gehören hierher.

b) $K_2O.2MoO_3.C_2O_3$. — Zu S. 993, Ende des zweiten Absatzes. — Über B. aus der entsprechenden Li-Salz-Lsg. siehe S. 1513.

c) $K_2O.2MoO_3.2C_2O_3.3H_2O$. — Zu S. 993, Ende des ersten Absatzes von A. c). — Über B. aus der entsprechenden Li-Salz-Lsg. siehe S. 1513.

d) $K_2O.MoO_3.C_2O_3.H_2O$. — Zu S. 993, Ende des ersten Absatzes von A. c). — Über B. aus der entsprechenden Li-Salz-Lsg. s. S. 1513.

A^3. *Mit MoO_4. Kaliumoxomolybdooxalate.* a) $K_2C_2O_4.2MoO_4.3H_2O$. — Man schüttelt fein gepulvertes $KHC_2O_4.MoO_3$ mit einem etwas größeren Gew. von 15%ig. H_2O_2, wobei sich das Salz zuerst teilweise löst, dann aber diese Verb. sich auszuscheiden beginnt und der Rest des Pulvers sich in sie umwandelt, sammelt und preßt zwischen Papier ab. — Gelbe Kristalle. A. Mazzucchelli u. G. Zangrilli (*Gazz. chim. ital.* **40**, (1910) II, 51). [Vgl. a. Mazzucchelli (*Atti dei Linc.* [5] **18**, (1909) II, 259; *C.-B.* **1910** I, 154.)

	Berechnet	Mazzucchelli u. Zangrilli: Gefunden	
K_2MoO_4	69.7	70.48	
C_2O_4	30.1	25.81	
MoO_3	42.1	41.90	
O aktiv	10.95	7.38	8.68

b) $K_2C_2O_4.MoO_4$(?). — Man tropft bis zur bleibenden Trübung A. zu einer mäßig konz. Lsg. von mit H_2O_2 in geringem Überschuß versetztem $K_2C_2O_4.MoO_3$ und läßt erkalten. — Zitronengelbe Schuppen. — Die Analyse entspricht ungefähr obiger Formel: Gef. 73.76% K_2MoO_4, 22.57 C_2O_4, 4.50 aktiven O (ber. 73.0, 27.0, 4.91). Mazzucchelli u. Zangrilli.

B. *Verbindungen der Weinsäure.* — So lies auf S. 993 auf Z. 1 von Abschnitt B. statt „B. Kaliummolybdäntartrate" und dann weiter:

a) *Mit MoO* [?]. — Man digeriert die wss. Lsg. von Molybdänsäure in $KH_3C_4O_6$, bis sie zu MoO_2 reduziert ist, fügt noch etwas HCl hinzu, digeriert noch längere Zeit mit Zn und wäscht die ausfallende Verb. auf dem Filter. — Schwarzes Pulver. Gibt beim Glühen im offenen Tiegel geschm. Kaliummolybdat. Wl. in W. purpurfarben. Ll. in NH_3 dunkelpurpurfarben. Beim Abdampfen der Lsg. fällt die Verb. wieder nieder. Berzelius.

b) *Mit MoO_2.* α) *Sauer.* α¹) *Von unbestimmter Zusammensetzung.* — Aus $KH_5C_4O_6$ und überschüssigem Molybdändioxydhydrat. — Braunes Pulver. Wl. in W., ll. in Alkalien. Berzelius.

α²) $2K_2H_4C_4O_6,MoO_2$. — So lies auf S. 993 unter B, a) und füge dann den weiteren Text dort an.

β) *Normal.* — Die Lsg. von α) trocknet zu einer gelben M. aus. Ll. in W. Aus der Lsg. durch Galläpfelaufguß braungelb fällbar. Berzelius.

c) *Mit MoO_3.* α) *Von unbestimmter Zusammensetzung.* — Selbst geglühtes und sublimiertes MoO_3 ist in keinem Lösungsmittel leichter l. als in sd. $KH_5C_4O_6$-Lsg. Die Lsg. trocknet zu einer gummiähnlichen M. ein. Berzelius.

β) $K_2MoO_3,H_4C_4O_6,4H_2O$. — Nun folgt Abschnitt B, b) von S. 993, auf dessen dritter Zeile zu ergänzen ist. — $[\alpha]_D^{15} = +550.7^0$ (c = 4851). Rosenheim u. Itzig.

d) *Kaliumpermolybdäntartrat. Bzw. Kaliumozomolybdotartrat.* — Die Existenz ist sehr wahrscheinlich, wenn auch die leichte Zersetzlichkeit die Isolierung hindert. — Die Lsg. von $K_2H_4C_4O_6$ und der aeq. Menge $MoO_3,2H_2O$ färbt sich durch H_2O_2 lebhaft gelb, ein Zeichen der B. von Persalzen. Beim Verdampfen der Fl. über H_2SO_4 erhält man eine grüne glasige M., ohne Andeutung einer Kristallisation und fast frei von aktivem O. Behandelt man (um ein wl. Ozo-Salz zu erhalten) die Lsg. mit $BaCl_2$, so fallen aus mäßig konz. Lsgg. direkt, aus mehr verd. auf Zusatz von wenig A., zitronengelbe Flocken, die aber ständig von selbst Gas entwickeln, sodaß sie nach dem Sammeln und Trocknen auf Papier wieder weiß sind und überhaupt kaum mehr aktiven O enthalten. Mazzucchelli u. Zangrilli (*a. a. O.*, 54).

C. *Kaliummolybdäncyanverbindungen.* a) $K_4Mo(CN)_8,2H_2O$. — Zu S. 993, Z. 6 v. u. — Identisch damit ist Verb. e) [S. 995]. Es ist jedenfalls $K_8[Mo(CN)_8]_2$ zu formulieren. Rosenheim, Garfunkel u. Kohn. Diese Hypothese ist nach den Entgegenhaltungen von A. Miolati hinfällig. R. Weinland hält eine Formulierung $K_4Mo^V(OH)(CN)_8$ für möglich. A. Rosenheim (*Z. anorg. Chem.* **66**, (1910) 95).

Zu S. 994, Z. 4 v. o. — 3. Nach der Darst. unter e) auf S. 995. — 4. Aus der blauen Lsg. von b) durch Eindampfen mit KCN, wobei Oxydation des Mo eintreten muß. A. Rosenheim, A. Garfunkel u. F. Kohn (*Z. anorg. Chem.* **65**, (1909) 176).

Zu S. 994, Z. 9 v. o. — Alkalien und alkal. Reduktionsmittel bewirken keine sichtbare Veränderung des komplexen Anions, führen nicht in b) über. Rosenheim, Garfunkel u. Kohn.

b) $4KCN,MoO_2,xH_2O$. *Bzw.* $K_4[MoO_2(CN)_4],xH_2O$. — *Kaliumdioxotetracyanomolybdeat.* — So lies auf S. 994 im Anfange des letzten Absatzes und füge dann gleich an:

α) *Mit 6 Mol. H_2O.* — 1. Man löst in einem 200 ccm fassenden dünnwandigen Rundkolben 10 g $(NH_4)_2MoOCl_5$ in etwa 10 ccm W., läßt unter fortwährendem Schwenken des Kolbens konz. wss. Lsg. von KCN (20 g 99% ig.) langsam und vorsichtig (heftige Entwicklung von HCN-Dämpfen) so lange zufließen, bis ein dicker brauner Brei, der sich plötzlich ausscheidet, gerade wieder völlig gel. ist, erhitzt unter fortwährendem Schwenken des Kolbens über freier Flamme (beides wichtig) so lange, bis die Braunfärbung plötzlich in Grünlichblau umschlägt, entfernt den Kolben, der dünnwandig sein muß, damit durch schnelle Abkühlung die Heftigkeit der Rk. gebrochen wird, sofort aus der Flamme, weil sich sonst dunkelbraune, in KCN unl. Massen ausscheiden, versetzt die erkaltete Lsg. unter Schütteln mit vollkommen reinem sirupösen KOH im Überschuß, zieht die abgeschiedenen Kristalle schnell ab, befreit von KOH durch oftmaliges Waschen mit abs. A. unter Luftabschluß und trocknet auf Thon über H_2SO_4 im Vakuumexsikkator. H. Winkler (*Über Verbb. des Mo mit komplexen negativen Radikalen, Dissert., Zürich* **1909**, 19). — 2. 30 g Ammo-

niummolybdat werden mit 200 ccm W., 40 g KJ und 200 ccm rauchender HCl eingedampft, mit 20%ig. KOH abgestumpft, bis noch merklich sauer, der orangebraune Brei mit einer Lsg. von 30 g 99%ig. KCN in 200 ccm W. bei gewöhnlicher Temp. vermischt und verstopft stehen gelassen; das nach 8 Stunden klar grüne Filtrat wird mit 200 ccm konz. reiner KOH und 500 ccm Sprit versetzt und über Nacht bei 5° stehen gelassen. Aus dem blauen Filtrat fällt mit viel A. und Ae. in 12 Stunden nochmals dieselbe Verb. aus. WINKLER (*Dissert.*, 37). — Nach (1) purpurrote regelmäßige rhombische Plättchen in verschiedener Größe je nach Konz. der KOH, bei Kristallisation im Reagensglas aus entsprechend verd. Laugen 1 cm lange durchsichtige Nadeln. Nach (2) rubinrote Prismen. Verliert an der Luft seine rote Farbe, wird zunächst blau und verblaßt schließlich bei weiterer W.-Aufnahme. Löst sich schon in ganz wenig W. unter schöner indigoblauer Färbung und deutlichem Geruch nach HCN. WINKLER (*Dissert.*, 19). — *Identitätsreaktionen:* Verd. Säuren zers. in der Kälte nicht. Konz. HNO_3 entfärbt sofort unter Oxydation. Konz. H_2SO_4 fällt einen schwarzen, in NH_3 unl. Nd. Konz. HCl entfärbt sofort unter Oxydation. CH_3COOH bewirkt in der Hitze Farbenumschlag in Grün; allmählich scheidet sich ein amorpher dunkelschwarzer Nd. ab, der in NH_3 unl. ist. $Pb(C_2H_3O_2)_2$ fällt voluminösen weißen, $FeCl_2$ schmutzig grünblauen, $Fe_2(SO_4)_3$ braungelben, $CuSO_4$ schmutzig grünen, $AgNO_3$ schwarzbraunen, durch HNO_3 in eine weiße Molybdänkomplex-Verb. überführbaren, Mercurosalze grünlichschwarzen, Mercurisalze braungelben Niederschlag. WINKLER (*Dissert.*, 37).

	Berechnet			WINKLER Gefunden nach (1)				Mittel
K	31.50	33.50	33.29	30.28	32.13	32.62	31.36	31.59
CN	20.92	22.90	22.80	22.80				22.80
Mo	19.31	19.22	19.27	19.30	19.22			

Nach (1) nach dreimaligem Umfällen der in wenig lauem W. gelösten Prodd. WINKLER (24).

β) Mit 8 Mol. H_2O. — Das komplexe Anion ist wahrscheinlich zu formulieren als $[Mo(OH)_4(CN)_4]''''$. — 1. Aus $(NH_4)_2MoOCl_5$ und 4 Mol. KCN in Lsg. — 2. Man versetzt die tief blaue möglichst konz. Lsg., die durch Erwärmen von 1 Mol. $2C_5H_5N.HSCN.Mo(OH)_2(SCN)_2$ [S. 973 u. 1489] mit 4 Mol. KCN in möglichst konz. wss. Lsg. erhalten ist, mit kleinen Stücken von festem KOH unter äußerer Kühlung durch W., saugt auf Asbest ab, wäscht mit A., bis er nicht mehr alkal. reagiert, und trocknet an der Luft. — Rotviolett. Das Anion ist viel schwächer komplex als bei $K_4Mo(CN)_8,2H_2O$, sodaß CN direkt durch salpetersaure $AgNO_3$-Lsg. bestimmt werden kann. Enthält 2 Mol. Konstitutionswasser, denn es verliert in der Leere über H_2SO_4 (gef. 20.25%) und beim Erhitzen auf 100° bis 110° im trockenen Luftstrom (gef. 20.05%) 6 Mol. H_2O (ber. 20.30), ohne seine Färbung zu ändern. Färbt sich beim Erhitzen auf höhere Tempp. tief blau. — Das Mo ist vierwertig. (Gef. für Mo^{IV} einen O-Verbrauch bei der $KMnO_4$-Titration von 3.26, 3.13, 3.43 (ber. 3.00)). Die tief blaue wss. Lsg. läßt bei Zusatz von Alkalihydroxyd die unveränderte Verb. fallen, während ohne diesen Zusatz beim Einengen blaue bis blaugrüne Verbb. von wechselnder Zus. sich ausscheiden. In der blauen Lsg. ist vielleicht $Mo(OH)_4(CN)_4$ übergegangen in $[Mo.O_2.(CN)_4]'''',2H_2O$ oder in $[Mo.O_2.(H_2O)_2(CN)_4]''''$. Die wss. Lsg. gibt mit KCN Verb. a). Die mit $KMnO_4$ austitrierte Lsg. wird durch das Licht katalysiert, weniger als die von a). ROSENHEIM, GARFUNKEL u. KOHN (*a. a. O.*, 173).

	Berechnet	Rosenheim, Garfunkel u. Kohn Gefunden nach (2)		
K	29.43	29.68	29.13	
CN	19.55	19.41	19.31	19.77
N	10.55	10.48		
Mo	18.04	18.04	18.30	18.17

γ) *Mit 10 Mol. H_2O.* — Nun folgt Abschnitt b) auf S. 994 u. 995 mit der folgenden Ergänzung am Schluß. — Statt γ) wurde nach dem Verf. von Von der Heide u. Hofmann α) erhalten. — Gef. 19.24% Mo, 21.0 CN (ber. für α) 19.31, 20.92). Winkler (*Dissert.*, 32).

δ) *Isomeres Kalium-dioxo-tetracyano-molybdeat* (?). — Man behandelt die Mutterlauge von α) nach Darst. (2), nachdem diese Verb. zweimal ausgefällt worden ist, mit A. und reinigt durch Umfällen aus abs. A. — Goldgelb schimmerndes groß blättriges Prod., ll. in Wasser. Winkler (*Dissert.*, 38).

Auf S. 995 ist vor c) einzufügen:

b[a]) $5KCN,MoO_2,8H_2O$(?). — 1. Man verfährt nach b) [S. 994]. Die HCl-Lsg. wird beim Einengen nicht dichromatfarben [Z. 4 von Abschnitt b) auf S. 994], sondern tief braun. Die Verb. wird schnell abgesaugt und auf Thon getrocknet. — 2. Man versetzt die grüne alkoh. Lsg. von $MoOCl_3$ [vgl. bei MoO_3, S. 1454] mit KOH und KCN. — Prächtig rote, blaustichige Kristalle. Verwittert an der Luft und wird blau. L. in W. mit blauer Farbe, unl. in A. — Gef. nach (1) 32.38% K, 16.57 u. 16.62 Mo, 20.50 u. 20.84 CN (ber. 32.60, 16.10, 21.70). B. Kalischer (*Zur Kenntnis der Halogenide des höherwertigen W u. Mo, Dissert., Berlin* **1902**, 46).

e) $K_5Mo(OH)_2(CN)_8$. — Zu S. 995, Z. 1 des letzten Absatzes. — Die Formel ist zu streichen. Der Text gehört zu Verb. a).

f) $4KCN,MoO_2,NH_2.OH,H_2O$. — Zu S. 996, Z. 1 im Abschnitt f). — Ist vielleicht $K_4[Mo.O_2.NH_2OH.H_2O.(CN)_4]$ zu formulieren? Rosenheim, Garfunkel u. Kohn (*a. a. O.*, 175).

Zu S. 996, Z. 13 von Abschnitt f). — Aus der blauen wss. Lsg. von b). Rosenheim, Garfunkel u. Kohn.

D. *Molybdän, Kalium, Kohlenstoff und Schwefel.* d) $K_3Mo(SCN)_6,4H_2O$. — Gleich hier hinter ist auf S. 997 einzufügen. — *Oder* $K_3Mo(SCN)_6,H_2O,4H_2O$ nach J. Maas u. J. Sand (*Ber.* **41**, 1861, 3367; *C.-B.* **1908** II, 149, 1715). Dieselbe Formel hat die Verb. g) [S. 998]. Maas u. Sand. [Vgl. a. S. 1487.]

Zu S. 997, hinter Z. 2 von Abschnitt d). — 2. Dargestellt wie g) [S. 998]. Maas u. Sand. So auch erhalten von A. Rosenheim u. A. Garfunkel (*Ber.* **41**, (1908) 2387).

Zu S. 997, Z. 3 im Abschnitt d). — Pseudohexagonal (rhombisch). a:c = 1:0.6720. Kurze Prismen von m{10$\bar{1}$0}, mit c{0001} und o{10$\bar{1}$1}. (10$\bar{1}$1):(01$\bar{1}$1) = 35°42′; (10$\bar{1}$1):(10$\bar{1}$0) = 52°11½′; ebenfalls schon gemessen von Steinmetz (*Z. Kryst.* **46**, (1909) 378). Die pseudohexagonale Zwillingsstruktur läßt sich an Dünnschliffen parallel der Basis in zahlreichen, einander unter etwa 60° durchschneidenden Lamellen erkennen. Geometrisch ist an den nicht sehr gut ausgebildeten Kristallen eine Abweichung von hexagonaler Symmetrie nicht zu bemerken. C. Blass (*Z. Kryst.* **48**, (1911) 21). Isomer mit $K_3Cr(SCN)_6$, $4H_2O$. A. Rosenheim (*Ber.* **42**, (1909) 2295).

Zu S. 997, Z. 7 v. u. — Hierher die Eigenschaften von g) [S. 998]. — Gibt über H_2SO_4 sämtliches H_2O ab und wird dabei schwarz; nimmt an feuchter Luft unter erneuter Gelbfärbung das H_2O wieder auf. Gibt mit $TlNO_3$ einen hellgelben amorphen schweren Nd. von $Tl_3Mo(SCN)_6$. Überschüssige sehr stark ammoniakalische $AgNO_3$-Lsg. fällt zunächst ein braungelbes Ag-Salz, das nach kurzem Kochen sich unter Abscheidung von Ag zers. Die Menge des letzteren spricht für Mo^{III}. Rosenheim u. Garfunkel.

	$K_3Mo(SCN)_6,5H_2O$		Berechnet für $K_3Mo(SCN)_6,4H_2O$				
	von Rosenheim u. Garfunkel	von Maas u. Sand	von Rosenheim u. Garfunkel	von Maas u. Sand	Rosenheim u. Garfunkel		Maas u. Sand
K	18.04	18.02	18.53	18.53	18.77		18.26
Mo	14.75	14.73	15.14	15.14	14.97	14.97	15.12
SCN	53.53	53.44	54.98	54.96	54.90		53.66 53.80
H_2O	13.68		11.35		11.20		
	100.00		100.00				

	Berechnet von Maas u. Sand für $K_3Mo(SCN)_6,5H_2O$	$K_3Mo(SCN)_6,4H_2O$	Maas u. Sand Gefunden	
S	29.51	30.34	29.78	29.69
N	12.91	13.26		
H_2O	11.05	11.37	10.86	

Auf Grund der Bestt. des K, SCN und N und im Vergleich mit dem NH_4-Salz und den Essigsäure-Verbb. der Reihe ist die Formel mit 5 Mol. H_2O anzunehmen. Die Präparate von Rosenheim u. Garfunkel sind wohl etwas feucht und KCl-haltig gewesen, die von Chilesotti haben wohl durch Aufnahme von A.-Mol. ein niedrigeres Mol.-Gew. erhalten, wodurch sich dessen zu hohe Werte für S erklären würden. Maas u. Sand (*Ber.* **41**, 3367; *C.-B.* **1908** II. 1715). Die Einwände gegen die Analyse sind hinfällig. Durch Trocknen über H_2SO_4 während einiger Tage kann komplex gebundenes W. nicht ausgetrieben werden, zumal die trockne Verb. beim Stehen an der Luft sofort wieder in die frühere Form übergeht. Manche der von Maas u. Sand gef. Werte für SCN sind wohl zu niedrig. Daß das Anion $Mo(SCN)_6'''$ vorliegt, ergibt die Analyse des Tl- und Na-Salzes. A. Rosenheim (*Ber.* **42**, (1909) 151).

g) $K_3Mo(OH)(SCN)_6,4H_2O$. — Gleich hier hinter ist auf S. 998 einzufügen. — Da die Verb. 1 At. H mehr enthält, ist die Formel zu streichen. Darst. und Eigenschaften kommen zu Verb. d) [s. vorher].

Molybdän und Rubidium.

I. Molybdän, Rubidium und Sauerstoff. A. *Rubidiummolybdate.*. — Dieser Abschnitt auf S. 999 ist folgendermaßen zu ergänzen und einzuordnen:

a) $Rb_2O,18MoO_3$. — Einmal statt b) erhalten. — Man setzt zu h. Rb_2MoO_4-Lsg. sofort sehr viel HNO_3, filtriert von einem sofort fallenden geringen Nd. ab und dampft das Filtrat stark ein. — Gelbe glänzende Nädelchen. H. Herschfinkel (*Über Molybdate, Sulfomolybdate, Phosphor- u. Arsenmolybdate des Rb u. Cs, Dissert., Bern* **1907**, 16); F. Ephraim u. H. Herschfinkel (*Z. anorg. Chem.* **64**, (1909) 266).

b) $Rb_2O,13MoO_3,4H_2O$. — Man verfährt wie bei c), setzt aber die HNO_3 in noch erheblich größerem Überschuß und gleichzeitig bei Siedhitze zu. Die Verb. fällt nur teilweise aus; eine weitere Menge wird beim Eindampfen der Mutterlauge erhalten. Bei erneutem Eindampfen krist. nur noch $RbNO_3$. — Mk. kleine Stäbchen. etwas gelblicher als c). Schm. bei Dunkelrotglut unter Sublimation von MoO_3. Die Schmelze erstarrt silberglänzend, strahlig. Herschfinkel (*Dissert.*, 15); Ephraim u. Herschfinkel (*a. a. O.*, 265).

a)			Herschfinkel		b)		Herschfinkel	
Rb_2O	186	6.70	6.86	6.78	Rb_2O	8.73	8.64	8.70
$18MoO_3$	2592	93.30	92.97	93.11	MoO_3	87.88	87.76	87.65
					H_2O	3.99		
$Rb_2O,18MoO_3$	2778	100.00	99.83	99.89	$Rb_2O,13MoO_3,4H_2O$	100.00		

c) $Rb_2O,11MoO_3,5^1/_2H_2O$. — Man versetzt eine Lsg. von 1 Mol. Rb_2CO_3 mit 2 Mol. MoO_3, filtriert von $Rb_2O,4MO_3$ ab, setzt zum Filtrat HNO_3, D. 1.2, bis zur bleibenden Trübung, dann noch das Vierfache der schon verbrauchten

Menge und kocht den Nd. in der Mutterlauge. Nach Abscheidung der Verb. gibt die Mutterlauge noch sehr wenig stark gelbes Prod., das sehr reich an MoO_3 ist. — Schwach gelbe mkr. Nadeln. — Gef. 9.64 (9.81)% Rb_2O, 84.82 (84.90) MoO_3 (ber. 9.95, 84.76). Herschfinkel (*Dissert.*, 14); Ephraim u. Herschfinkel.

d) $Rb_2O,4MoO_3$. *Rubidiumtetramolybdat.* α) *Wasserfrei.* — Man versetzt in ber. Mengen umkristallisiertes Rubidiumparamolybdat mit HCl, dampft die Lsg., die zunächst sauer ist, dann alkal. wird, auf dem Wasserbade ein, läßt erkalten, wäscht und trocknet durch Durchsaugen von Luft, dann im H_2SO_4-Exsikkator. — Weiße glänzende Schüppchen. Schm. beim Erhitzen zu einer gelben klaren Fl. ohne bemerkenswerte Verflüchtigung von MoO_3, Die Schmelze erstarrt weiß mattglänzend kristallinisch. Wl. in k. W., ll. in heißem. — Gef. 75.30 u. 75.72% MoO_3 (ber. 75.55). Wempe (*Dissert.*, 44).

β) *Mit* $^1/_2$ *Mol.* H_2O. — Eine sd. Lsg. von Rb_2MoO_4 vermag, wie die von K_2MoO_4, ein zweites Mol. MoO_3 nicht vollständig aufzunehmen, entgegen Na_2MoO_4 und Li_2MoO_4. — Man kocht die Lsg. von 1 Mol. Rb_2MoO_4 mit 1 Mol. MoO_3, den aus der anfangs vorhandenen milchigen Trübung entstehenden kristallinischen Nd. nach Zusatz des gleichen Vol. W. zu der Suspension noch einige Zeit, trennt den Nd. durch Schlämmen (leicht und sicher) von rückständigem MoO_3, filtriert ab und trocknet. — Mkr. kleine Nadeln. So gut wie unl. in W., sll. bei Zusatz von NH_3. — Gef. 24.22 (24.31)% Rb_2O, 74.73 (74.58) MoO_3, 1.10 (1.12) H_2O, Summe 100.05 (100.01) (ber. 24.12, 74.70, 1.18). Herschfinkel (*Dissert.*, 17); Ephraim u. Herschfinkel (*a. a. O.*, 266).

γ) *Mit* $2^1/_2$ *Mol.* H_2O. — Wie $Rb_2O,2MoO_3,2H_2O$, doch mit einem Überschuß von (etwa 5 Tropfen) HNO_3. Reichlicher Nd. Aus der Mutterlauge beim Stehen über H_2SO_4 noch weitere Auscheidung der Verb.; beim Eindampfen Paramolybdat. — Schneeweiß. Verliert beim Glühen MoO_3. Unl. in Wasser. Herschfinkel (*Dissert.*, 13); Ephraim u. Herschfinkel (*a. a. O.*, 264).

β)		Herschfinkel		γ)		Herschfinkel	
Rb_2O	24.12	24.22	24.31	Rb_2O	23.05	23.35	23.28
MoO_3	74.70	74.73	74.58	MoO_3	71.38	71.01	71.11
H_2O	1.18	1.10	1.12	H_2O	5.57		
$Rb_2O,4MoO_3,^1/_2H_2O$	100.00	100.05	100.01	$Rb_2O,4MoO_3,2^1/_2H_2O$	100.00		

δ) *Mit 4 Mol.* H_2O. — Die durch Kochen von Rb_2CO_3 mit überschüssigem MoO_3 und W. erhaltene und filtrierte Lsg. wird schnell verdunstet, indem man ganz dünn auf eine Glasplatte aufträgt und sie einem Luftzug aussetzt. — Weißes amorphes Pulver. Im Präparatenglas unzers. haltbar. Läuft an der Luft leicht etwas bläulich an. Wird beim Erhitzen dunkelgrün und schm. bei Rotglut zu einer braunen Fl. unter Verflüchtigung von MoO_3-Dämpfen. Erstarrt grün und strahlig-kristallinisch. Zll. in k. W., sll. in h. Die Lsg. gibt mit $K_4Fe(CN)_6$ rotbraune Färbung. — Gef. 22.34% Rb_2O, 68.85 und 69.52 MoO_3, 8.27 H_2O (ber. 22.39, 68.99, 8.62). Wempe (*Dissert.*, 48).

e) $Rb_2O,H_2O,8MoO_3,3H_2O$. *Saures Rubidiumtetramolybdat.* — Man erhitzt die sd. Lsg. von überschüssigem Rb_2CO_3 in H_2SO_4 mit h. $(NH_4)_2O,4MoO_3$-Lsg., läßt stehen, saugt die schnell und reichlich entstehenden Kristalle ab, wäscht mit k. W. und saugt trockne Luft durch. — Feine strahlig angeordnete Nadeln, u. Mk. Prismen, glasglänzend und durchsichtig, wahrscheinlich monoklin. Im gut verkorkten Glase unzers. haltbar. Verwittert an der Luft langsam. Verliert das H_2O bei etwa 120°. Wl. in k. W., ll. in h. W. mit geringer Trübung. Unzers. umkristallisierbar. Die Lsg. wird durch $K_4Fe(CN)_6$

rotbraun. — Gef. 82.47 (82.29)% MoO_3, 5.67 (5.05, 5.57) H_2O (ber. 82.41, 5.10). G. Wempe (*Beiträge z. Kenntnis d. Molybdate, Dissert., München* [Technische Hochsch.) **1911**, 45).

f) $2Rb_2O,7MoO_3,5H_2O$. — Man läßt die Lsg. nach d, δ) einige Zeit in der Kristallisationsschale stehen. — Glasglänzende, in der Mutterlauge das Licht brechende Kristalle, wahrscheinlich triklin. Im Präparatenglas unzers. haltbar. Verwittert an der Luft allmählich. Schm. beim Erhitzen zu einer braunen Fl., die schwarz glänzend und strahlig-kristallinisch erstarrt. Swl. in k. W., sll. in h. zu einer klaren Fl. Die Lsg. gibt keine Färbung mit $K_4Fe(CN)_6$. — Gef. 25.38 u. 25.34 (23.52?)% Rb_2O, 67.63, 67.54 u. 67.79 MoO_3, 6.91 u. 6.92 H_2O (ber. 24.71, 68.49, 6.80). Wempe (*Dissert.*, 49).

g) $3Rb_2O,10MoO_3$[?]. — S. unter h, α).

h) $Rb_2O,3MoO_3,xH_2O$. *Rubidiumtrimolybdat.* α) *Mit unbestimmtem Wassergehalt.* — Beim Schütteln von Rb_2MoO_4 in wss. Lsg. mit der äquimolekularen Menge MoO_3 bilden sich zunächst mkr. tetragonale Pyramiden mit Basisflächen, die nicht rein erhalten werden konnten. Bei fortgesetztem Schütteln verschwindet das überschüssige MoO_3 und die Kristalle verwandeln sich in eine weiße sehr voluminöse wollige M., die aus haarfeinen Nädelchen besteht, von der Zus. $3Rb_2O,10MoO_3$. Da aber unter der Lupe noch Verunreinigungen von MoO_3 zu erkennen sind, liegt in Wirklichkeit wahrscheinlich Rb_2O, $3MoO_3$ vor. Herschfinkel (*Dissert.*, 25); Ephraim u. Herschfinkel (*a. a. O.*, 268).

β) *Mit 1 Mol. H_2O.* — Hierher Abschnitt I, A, a) von S. 999.

γ) *Mit 3 Mol. H_2O.* — Durch Verdunsten der auf eine Glasplatte getropften Lsg. nach d, δ) bei Sommer-Temp. — Weiß kristallinisch. Wird beim Erhitzen grau und schm. unter Abgabe von MoO_3-Dämpfen zu einer braunen Fl., die beim Erkalten strahlig-kristallinisch mit brauner metallglänzender Farbe erstarrt. Wl. in k., ll. in h. W. Die Lsg. gibt mit $K_4Fe(CN)_6$ braune Färbung. — Gef. 63.37 u. 63.22% MoO_3, 6.18, 5.80 u. 5.84 H_2O (ber. 65.52, 6.14). Wempe (*Dissert.*, 47).

δ) *Mit $6^1/_2$ Mol. H_2O.* — Aus der Mutterlauge von i) bei mehrtägigem Stehen im Exsikkator. Man saugt ab. — Zu kleinen käsigen Klumpen zusammengeballte Nadeln von großer Ähnlichkeit mit Kaliumtrimolybdat. Herschfinkel (*Dissert.*, 24); Ephraim u. Herschfinkel (*a. a. O.*, 269).

i) $3Rb_2O,8MoO_3,6H_2O$. — Oder vielleicht: $5Rb_2O,13MoO_3,12H_2O$. — Man löst das Paramolybdat in möglichst wenig h. W. und läßt erkalten. — Weiße Kristalle von ähnlichem Aussehen wie das Paramolybdat. Herschfinkel (*Dissert.*, 23); Ephraim u. Herschfinkel (*a. a. O.*, 269).

h, δ)		Herschfinkel		i)		Herschfinkel	
Rb_2O	25.30	25.12	25.01	Rb_2O	30.69	38.86	31.60
MoO_3	58.78	58.51	58.67	MoO_3	63.36	63.12	63.16
H_2O	15.92	16.37	16.32	H_2O	5.95	6.12	6.20
$Rb_2O,3MoO_3,6^1/_2H_2O$	100.00	100.00	100.00	$3Rb_2O,8MoO_3,6H_2O$	100.00	100.00	100.96

k) $3Rb_2O,7MoO_3,xH_2O$. *Oder* $5Rb_2O,12MoO_3,yH_2O$. *Rubidiumparamolybdat.* α) *Allgemeines.* — Nach der Umsetzung mit $BaCl_2$ [s. unter Mo und Ba (S. 1521)] ist die Formel $5Rb_2O,12MoO_3,yH_2O$ vorzuziehen. Wempe (*Dissert.*, 44). Die Analysenzahlen unter γ) liegen näher der Formel $3Rb_2O,7MoO_3,xH_2O$. Herschfinkel (*Dissert.*, 20); Ephraim u. Herschfinkel (*a. a. O.*, 267).

β) *Wasserfrei.* — Aus γ) bei 180°. Herschfinkel (*Dissert.*, 21); Ephraim u. Herschfinkel. — Schm. unter Rotglut zu einer nicht homogen aussehenden, teils braunen, teils gelben Fl., die bei weiterem Erhitzen ganz hellgelb und homogen wird und beim Erkalten zu langen dünnen weißen Nadeln erstarrt. Herschfinkel; Ephraim u. Herschfinkel.

γ) $x = 4$ *Mol.* H_2O. — Es folgt S. 999, Z. 1 bis 3 von I, A, b), dann: — Das sauer reagierende Filtrat von d, β) wird so weit eingedampft, daß sich beim Erkalten Kristalle auszuscheiden beginnen. Herschfinkel (*Dissert.*, 19); Ephraim u. Herschfinkel (*a. a. O.*, 267).

Nun folgt S. 999, Z. 3 bis 6 von I, A, b), dann: — Teils große Säulen von rhombischem Habitus mit einer Abstumpfung an den Endflächen, teils kleine dünne rhombische Blättchen. Verliert bei 120° die Hälfte, bei 180° sämtliches Kristallwasser. Herschfinkel (*Dissert.*, 21); Ephraim u. Herschfinkel.

Nun folgt S. 999, Z. 6 bis zu Ende von Abschnitt I, A, b), dann:

	Berechnet für $3Rb_2O,7MoO_3$ $4H_2O$	Berechnet für $5Rb_2O,12MoO_3$ $5H_2O$	Herschfinkel große Kristalle		Herschfinkel kleine Kristalle	
Rb_2O	34.06	33.41	34.20	34.01	34.25	34.12
MoO_3	61.53	62.07	61.61	61.82	61.28	61.47
H_2O	4.41	4.52	4.50	4.43		
	100.00	100.00	100.00	100.00		

δ) $x = 4^2/_3$ *Mol.* H_2O. — Nach der Darst. unter b) [S. 999] im Ag-Tiegel leicht flüssige gelbe Schmelze, die beim Erkalten kristallinisch erstarrt. 100 ccm wss. Lsg. enthalten bei 24° 1.941 g. — Gef. 60.49 u. 60.48% MoO_3, 4.89 H_2O (ber. 61.00, 5.08). Wempe (*Dissert.*, 42).

l) $Rb_2O,2MoO_3,2H_2O$. *Rubidiumdimolybdat.* — Beachtenswert ist die Existenz bei Ggw. von W. zum Unterschiede von Kaliumdimolybdat. — Man versetzt eine Lsg. von 1 Mol. Rb_2CO_3 mit 2 Mol. MoO_3, filtriert vom Tetramolybdat ab, setzt zum Filtrat tropfenweise HNO_3 (D. 1.20) bis zur bleibenden Trübung und engt das Filtrat auf dem Wasserbade ein. Mißlingt zuweilen infolge B. von Paramolybdat. — Anscheinend monokline Prismen, die teilweise bis zur Gestalt rhombenförmiger Blättchen verzerrt sind. Verliert bei 120° 3% (für 1 Mol. ber. 3.53), beim weiteren Erhitzen auf etwa 180° nicht wesentlich H_2O, den Rest erst bei höherer Temp. (vorsichtigem Erhitzen über freier Flamme). Ll. in Wasser. Herschfinkel (*Dissert.*, 11); Ephraim u. Herschfinkel (*a. a. O.*, 264).

			Herschfinkel	
Rb_2O	186	36.47	36.50	36.58
$2MoO_3$	288	56.48	56.31	56.22
$2H_2O$	36	7.06	6.95	6.97
$Rb_2O,2MoO_3,2H_2O$	510	100.01	99.76	99.87

Die Darst. durch Absättigen von Rb_2MoO_4 mit MoO_3 in der Hitze gelingt nicht, weil die Lsg. sich unter Abscheidung von Tetramolybdat zers. K. Lsgg. reagieren ohne weiteres nicht, geben bei längerem Schütteln Trimolybdat [s. oben]. Herschfinkel (*Dissert.*, 25); Ephraim u. Herschfinkel (*a. a. O.*, 268). — Wempe (*Dissert.*, 46) will eine Verb. [Rb_2O,MoO_3], [$Rb_2O,3MoO_3$], $5H_2O$, also $Rb_2O,2MoO_3$, $2^1/_2$ H_2O erhalten haben. Seine Analysenzahlen ergeben aber die Formel $2Rb_2O,3MoO_3,4H_2O$. [S. Verb. m).] Peters.

m) $2Rb_2O,3MoO_3,4H_2O$. — [Vgl. unter l).] — Man tropft die Lsg. nach d, δ) auf eine Glasplatte, die über freier Flamme auf 30° bis 35° erhitzt wird. — Weiße kleine durchsichtige Kristalle, teils in Bündeln zusammengewachsen; sehen u. Mk. wie die des Ammoniumtetramolybdats aus. Schm. beim Erhitzen zu einer braunen Fl., die mattweiß und krist. erstarrt. Zerfällt bei Berührung mit W. zu einem weißen Kristallmehl. Wl. in k., ll. in h. W. — Gef. 40.64% Rb_2O, 50.91, 50.85, 49.85 MoO_3, 8.77, 8.90, 8.62 H_2O. Wempe (*Dissert.*, 46). [Die von Wempe ber. Zahlen 40.83% Rb_2O, 50.52 MoO_3, 8.65 H_2O stimmen nur annähernd auf obige Formel, gar nicht auf die von ihm [vgl. unter l)] angegebene.]

n) $5Rb_2O,7MoO_3,14H_2O$(?) — Entsteht wohl durch Verkettung mehrerer Molybdate. Herschfinkel (*Dissert.*, 62). Vielleicht isomorphe Mischung oder feste Lsg. Ephraim u.

Herschfinkel (*a. a. O.*, 268). — Beim weiteren Eindampfen der Mutterlauge von Rubidiumparamolybdat als zweiter Anschuß. — Äußerst ähnlich o). Herschfinkel (*Dissert.*, 22); Ephraim u. Herschfinkel.

o) $4Rb_2O,5MoO_3,12H_2O$(?) — Nach n) erster Anschuß. — Schneeweiße mkr. Nädelchen. — Im übrigen gilt dasselbe wie für n). Herschfinkel: Ephraim u. Herschfinkel.

n)		Ephraim u. Herschfinkel		o)		Ephraim u. Herschfinkel	
Rb_2O	42.47	42.48	42.31	Rb_2O	44.28	44.20	44.31
MoO_3	46.03	45.77	45.86	MoO_3	42.86	42.68	42.79
H_2O	11.50			H_2O	12.86	13.12	12.99
$5Rb_2O.7MoO_3$. $14H_2O$	100.00			$4Rb_2O,5MoO_3$, $12H_2O$	100.00	100.00	100.00

[Das H_2O bei o) wohl ber.]

p) Rb_2MoO_4. *Normales Rubidiummolybdat.* α) *Wasserfrei.* — Es folgt Abschnitt I. A. c) von S. 999, dann das folgende:

β) *Mit zweifelhaftem Wassergehalt.* — Beim Verdunsten einer Lsg. von 1 Mol. MoO_3 in 2.1 Mol. RbOH auf dem Wasserbade in schlecht ausgebildeten, sehr hygroskopischen, mit Nädelchen verunreinigten Blättchen, nach dem Umkristallisieren aus ganz wenig w. W., Zerfließen an der Luft und Verrühren der M. in ganz dünner Schicht mit abs. A. in schneeweißen erheblich weniger hygroskopischen Krusten. — Gef. 52.69 u. 52.54% Rb_2O, 41.07 u. 41.09 MoO_3. $Rb_2O : MoO_3 = 0.282 : 0.285 = 1 : 1$. Die im Durchschnitt an 100 fehlenden 6.3% sind zum großen Teil hygroskopisch adsorbiert. Herschfinkel (*Dissert.*, 9); Ephraim u. Herschfinkel (*a. a. O.*, 263).

II. Molybdän, Rubidium und Schwefel. — Gleich hier hinter füge auf S. 1000 ein:

A. *Rubidiumsulfomolybdate.* a) $5Rb_2S,6MoS_2$. — Man leitet in Rb_2MoO_4-Lsg. (durch Eintragen der ber. Menge MoO_3 in RbOH-Lsg.), die auf 150 ccm W. etwa 4 g Rb_2O enthält, H_2S, bis die anfangs gelbe, dann immer dunkler werdende Farbe intensiv rot geworden ist, befreit durch einen Luftstrom von überschüssigem H_2S und läßt über H_2SO_4 mehrere Tage stehen. Nimmt man von vornherein nur 100 ccm W., so entsteht die Verb. nach längerem Einleiten des H_2S direkt, aber untermengt mit einer nicht unwesentlichen Menge gelber Nadeln. Erwärmt man nun auf 40° bis 50°, so lösen sich die rote und die gelbe Verb., und aus der Lsg. scheidet sich über H_2SO_4 die rote ab. Diese Methode ist weniger empfehlenswert. — Rote nadelförmige Kristalle. Herschfinkel (*Dissert.*, 56).

b) $3Rb_2S,8MoS_3,30H_2O$. — Man setzt zu der Sulfomolybdat-Lsg. unter a) Essigsäure, bis sie gegen Lackmus neutral oder ganz schwach sauer reagiert. Aus der Mutterlauge kristallisieren je nach Art des Eindampfens reine oder O enthaltende Sulfosalze in unbedeutender Menge. — Braunschwarzer flockiger Nd. Swl. in W., ll. bei Zusatz von NH_3 mit roter Farbe, die beim Stehen an der Luft durch Oxydation gelb wird. Herschfinkel (*Dissert.*, 60).

a)		Herschfinkel		b)		Herschfinkel	
Rb	43.25	43.72	43.50	Rb	19.02	18.84	18.98
Mo	29.14	28.88	29.12	Mo	28.64	29.10	28.92
S	27.61	27.32	27.18	S	32.21	31.76	31.94
				H_2O	20.13		
$5Rb_2S,6MoS_2$	100.00			$3Rb_2S,8MoS_3,30H_2O$	100.00		

Im Original ist für Rb und Mo unter a) 43.65 und 29.34 ber., sodaß die Summe 100.60 ergibt.

B. *Rubidiummolybdänsulfit.* — Nun folgt Abschnitt II. von S. 1000.

An den Schluß von S. 1001 ist anzufügen:

IV. Molybdän, Rubidium und Phosphor. *Rubidiumphosphormolybdate.* a) $7Rb_2O,22MoO_3,P_2O_5,12H_2O$. — Man trägt in eine Lsg. von 1 Mol. Rb_3PO_4

(aus 30 ccm Rb_2CO_3-Lsg., die 5.5 g Rb_2O in 1 l enthält, und 12 ccm 3.3%ig. H_3PO_4-Lsg.) allmählich $2^1/_2$ Mol. MoO_3 ein, das sich zuerst glatt, zum Schluß sehr langsam löst, kocht mit dem grünlichen, mit weißen und intensiv gelben Teilen verunreinigten Prod., das sich auszuscheiden beginnt, ehe die letzten Anteile MoO_3 gelöst sind, unter Ersatz des verdampfenden W. noch eine Stunde, schlämmt den grünlichen Körper von zurückbleibenden gelben (die weißen sind verschwunden) sehr schweren Teilchen ab, filtriert und trocknet auf Thon. Die Mutterlauge gibt verschiedenartige nicht einheitliche Prodd. — Grünliche (wohl infolge sehr geringer Reduktion der eigentlich gelben Verb.) mkr. Stäbchen. Herschfinkel (*Dissert.*, 34); F. Ephraim u. H. Herschfinkel (*Z. anorg. Chem.* **65**, (1909) 237).

b) $3Rb_2O,20MoO_3,P_2O_5,12H_2O$. — Man gibt zu einer Lsg. von 19.4 g Rb_2MoO_4 in 200 ccm W. (aus 200 ccm Rb_2CO_3-Lsg. mit 10.94 g Rb_2O und 8.46 g MoO_3 in kleinen Anteilen) eine solche von 0.845 g P_2O_5 in 25 ccm W., tropft 50 ccm HNO_3, D. 1.20, hinzu, filtriert den sofort entstehenden Nd., nachdem er sich gesetzt hat, wäscht mit HNO_3 enthaltendem W. und preßt auf Thon ab. Aus der Lsg. wird sämtliches Mo entfernt. — Leuchtend gelb mit unwesentlichem Stich ins Grüne, ohne besondere Kristallform. Herschfinkel (*Dissert.*, 37); Ephraim u. Herschfinkel (*a. a. O.*, 238).

a)		Herschfinkel		b)		Herschfinkel	
Rb_2O	26.88	26.95	26.81	Rb_2O	14.70	15.11	15.03
MoO_3	65.60	65.51	65.68	MoO_3	75.86	75.54	75.65
P_2O_5	2.98	3.05	2.92	P_2O_5	3.74	3.68	3.74
H_2O	4.54			H_2O	5.70		
$7Rb_2O,22MoO_3,P_2O_5,12H_2O$	100.00			$3Rb_2O,20MoO_3,P_2O_5,12H_2O$	100.00		

Die Formel $6Rb_2O,20MoO_3,P_2O_5,11H_2O$, die für a) auch in Betracht gezogen werden könnte, verlangt 25.8% Rb_2O und 66.4% MoO_3. Ephraim u. Herschfinkel (*a. a. O.*, 238).

c) $6Rb_2O,18MoO_3,P_2O_5,10H_2O$. — Man versetzt die in der Siedhitze in W. suspendierte Verb. b) mit Rb_2CO_3-Lsg., bis unter Entw. von CO_2 die Farbe völlig weiß geworden ist, filtriert, preßt auf Thon ab und trocknet. Herschfinkel (*Dissert.*, 38); Ephraim u. Herschfinkel.

		Herschfinkel	
Rb_2O	27.69	27.80	27.64
MoO_3	64.32	63.88	64.11
P_2O_5	3.52	3.62	3.59
H_2O	4.47		
$6Rb_2O,18MoO_3,P_2O_5,10H_2O$	100.00		

d) $3Rb_2O,5MoO_3,P_2O_5$ (?) — Kann aus den ber. Mengen der Bestandteile [vgl. Verb. a)] nicht erhalten werden. Herschfinkel (*Dissert.*, 36).

e) $5Rb_2O,9MoO_3,2P_2O_5,13H_2O$. — Man versetzt eine Lsg. von 1 Mol. Rb_2CO_3 (200 ccm mit 10.94 g Rb_2O) mit der verd. Lsg. von $^1/_2$ Mol. P_2O_5, kocht mit 1 Mol. MoO_3 so lange, bis fast völlige Lsg. eingetreten ist, filtriert die intensiv gelbe Fl. von einer blauen Trübung ab, dampft auf die Hälfte des Vol. ein und läßt einige Stunden stehen. Wird die Mutterlauge bis auf die Hälfte eingedampft, so scheidet sich neben e) die Verb. f) ab. — Rein weiße glänzende, bis fast 1 cm große Kristalle in der Form von Schneekristallen. Herschfinkel (*Dissert.*, 39); Ephraim u. Herschfinkel (*a. a. O.*, 239).

f) $7Rb_2O,10MoO_3,3P_2O_5,15H_2O$. — Man dampft die Mutterlauge von e) auf die Hälfte ein, filtriert und dampft noch weiter ein. Herschfinkel (*Dissert.*, 41); Ephraim u. Herschfinkel (*a. a. O.*, 240).

e)		Herschfinkel		f)		Herschfinkel	
Rb_2O	33.89	33.60	33.71	Rb_2O	38.67	38.53	38.81
MoO_3	47.23	47.62	47.49	MoO_3	41.10	41.00	41.21
P_2O_5	10.34	10.41	10.28	P_2O_5	12.30	12.38	12.24
H_2O	8.53			H_2O	7.92		
$5Rb_2O,9MoO_3,$ $2P_2O_5,13H_2O$	99.99			$7Rb_2O,10MoO_3,$ $3P_2O_5,15H_2O$	99.99		

V. Molybdän, Rubidium und Kohlenstoff. — A. *Rubidium-dioxo-tetracyano-mölybdeat.* $4RbCN,MoO_2,xH_2O$. — Entsteht in Lsg., wenn man RbCN (dargestellt durch Sättigen einer Mischung von RbCl und frisch bereitetem feuchten Ag_2O mit HCN-Gas unter Eiskühlung) wie bei der Darst. des entsprechenden Kaliumsalzes [S. 1496] behandelt. Die Verb. läßt sich auch bei langsamem Eindampfen nicht aus der Lsg. ausscheiden. Winkler (*Dissert.*, 34).

B. *Rubidiumphosphorkarbonat* (?). — Setzt man P_2O_5 (12 ccm 3.3%ige Lsg.) zu Rb_2CO_3-Lsg. (30 ccm mit 55 g Rb_2O in 1 l), so tritt schwache Entw. von CO_2 erst beim Erwärmen ein. Ob dies auf der B. von Rubidiumphosphorkarbonat beruht, sei dahingestellt. Herschfinkel (*Dissert.*, 35).

Molybdän und Cäsium.

I. Molybdän, Cäsium und Sauerstoff. A. *Cäsiummolybdate.* — Diesen Abschnitt auf S. 1002 lies folgendermaßen:

a) $Cs_2O,16MoO_3,8H_2O$. — Aus $Cs_2O,5MoO_3,3H_2O$ durch andauerndes Kochen mit HNO_3, D. 1.20. Man filtriert ab, wäscht mit HNO_3 enthaltendem W. und trocknet auf Thon. Die Mutterlauge schied bei weiterem Kochen nichts mehr aus. — Gelb. Amorph. H. Herschfinkel (*Über Molybdate, Sulfomolybdate, Phosphor- u. Arsenmolybdate des Rb und Cs, Dissert., Bern* **1907**); F. Ephraim u. H. Herschfinkel (*Z. anorg. Chem.* **64**, (1909) 271).

b) $Cs_2O,5MoO_3xH_2O$. α) *Mit 3 Mol. H_2O.* — Man verfährt wie bei $Rb_2O,4MoO_3,{}^1/_2H_2O$ [S. 1500]. Das erste Mol. MoO_3 wird sehr leicht, das zweite nicht vollständig gelöst. Nach ½-stündigem Kochen wird das unveränderte MoO_3 abgeschlämmt (leicht). Man preßt auf Thon ab und trocknet an der Luft. Die durch Reduktion etwas blau gefärbte Mutterlauge liefert [s. weiter unten] beim Eindampfen zunächst $2Cs_2O,5MoO_3,5H_2O$, dann durch dessen Zers. $Cs_2O,3MoO_3,H_2O$. — Weiß, ohne Kristallform. Herschfinkel (*Dissert.*, 28); Ephraim u. Herschfinkel (*a. a. O.*, 270).

a)			Herschfinkel		b, α)		Herschfinkel	
Cs_2O	281	10.29	10.25	10.14	Cs_2O	26.63	26.19	26.41
$16MoO_3$	2304	84.43	84.51	84.37	MoO_3	68.25	68.21	68.30
$8H_2O$	144	5.28			H_2O	5.12		
$Cs_2O,16MoO_3,8H_2O$	2729	100.00			$Cs_2O,5MoO_3,3H_2O$	100.00		

β) *Mit $3^1/_2$ Mol. H_2O.* — Nur einmal erhalten. — Man schm. Cs_2CO_3 mit überschüssigem MoO_3 zusammen und zieht die Schmelze mit h. W. aus. — Weißgelbe glänzende kleine Kristalle; Form unbestimmt. Schm. beim Erhitzen in einer braungelben Fl. unter teilweiser Abgabe von MoO_3-Dämpfen. Swl. in k., ll. in h. W. klar. — Gef. 66.25 u. 65.92% MoO_3, 5.63 u. 5.26 H_2O. [Angabe der ber. Zahlen fehlt im Original.] G. Wempe (*Beiträge z. Kenntnis der Molybdate, Dissert., München* [Techn. Hochschule] **1911**, 53).

c) $Cs_2O,4MoO_3$. *Cäsiumtetramolybdat.* — Hierher Abschnitt I, A, b) von S. 1002 mit den Verbb. α) und β), dann:

γ) *Mit 3 Mol. H_2O.* — Man kocht Cs_2CO_3 mit überschüssigem MoO_3 und W. und tropft die filtrierte klare Lsg. auf eine Glasplatte, die man

einem w. Luftzug aussetzt. — Teils amorph, teils feine Nadeln. Wird beim Erhitzen zunächst grau (bei 120° wasserfrei) und schm. bei Rotglut unter Verflüchtigung von MoO_3-Dämpfen zu einer tief gelben Fl., die gelblich kristallinisch erstarrt. Ll. in k. und h. W. Die Lsg. gibt mit $K_4Fe(CN)_6$ Braunfärbung, die bald grün und trübe wird; allmählich setzt sich ein gelber Nd. ab. — Gef. 62.56 u. 62.84% MoO_3, 5.98 H_2O (ber. 63.15, 5.92). Wempe (*Dissert.*, 50).

δ) *Mit 5 Mol. H_2O.* — Man schmilzt ber. Mengen von Cs_2CO_3 und MoO_3 im bedeckten Pt-Tiegel zusammen, bringt die durch mehrmalige Behandlung mit h. W. erhaltene gelbe Lsg. der Schmelze, die beim Erkalten weiß und kristallinisch erstarrt, in den Vakuumexsikkator, engt ein, saugt ab, deckt mehrmals mit A., trocknet durch Durchsaugen von Luft und bewahrt im Exsikkator neben H_2SO_4 auf. — Beim Erhitzen wie γ). Ll. in k. und h. W. — Gef. 61.71% MoO_3, 9.27 H_2O (ber. 61.23, 9.50). Wempe (*Dissert.*, 51).

d) $3Cs_2O,10MoO_3,3H_2O$(?). — Wahrscheinlich identisch mit e), doch ist auch die Existenz dieser Verb. nicht unmöglich. — Durch längeres Kochen von 2 Mol. CsOH mit 4 Mol. MoO_3 und Abschlämmen des überschüssigen MoO_3. — Graugelblich. Ist nicht wollig, wie K- und Rb-Trimolybdat. Herschfinkel (*Dissert.*, 26); Ephraim u. Herschfinkel (*a. a. O.*, 271).

e) $Cs_2O,3MoO_3,H_2O$. *Cäsiumtrimolybdat.* — Vgl. Verb. d). — Man dampft die Mutterlauge von b, α) bis auf einen kleinen Rest ein, wobei sich f) zers., saugt ab und preßt auf Thon ab. — Weiß. Amorph. Ist nicht, wie K-und Rb-Trimolybdat, wollig. Herschfinkel (*Dissert.*, 30); Ephraim u. Herschfinkel (*a. a. O.*, 270).

d)		Herschfinkel		e)			Herschfinkel	
Cs_2O	36.07	36.51	36.30	Cs_2O	281	38.44	38.59	38.50
MoO_3	61.62	61.18	61.05	MoO_3	432	59.10	58.61	58.80
H_2O	2.31			H_2O	18	2.46		
$3Cs_2O,10MoO_3,3H_2O$	100.00			$Cs_2O,3MoO_3,H_2O$	731	100.00		

f) *Cäsiumparamolybdat.* α) *Von unbestimmter Zusammensetzung.* — Hierher Abschnitt I, A, a) von S. 1002 mit folgender Ergänzung. — Durch Eindampfen der etwas blau gefärbten Mutterlauge von b, α) auf ein sehr kleines Vol., noch heißes Filtrieren von geringen Verunreinigungen und Erkaltenlassen erhält man sehr wenige gut ausgebildete rhombische Prismen, die wahrscheinlich f) sind. Beim Vers., größere Mengen zu erhalten, entstand g). [Vgl. a. die Analyse von Verb. g).] Herschfinkel (*Dissert.*, 29 u. 31); Ephraim u. Herschfinkel (*a. a. O.*, 270).

β) $5Cs_2O,12MoO_3,11H_2O$. — Man läßt die Lsg. nach c, γ) in der Kristallisationsschale verdunsten. — Weiße durchsichtige glasglänzende lichtbrechende Kristalle, ähnlich denen des Ammoniumtetramolybdats, wahrscheinlich triklin. Im Präparatenglas unzers. haltbar. Verwittert an der Luft allmählich. Wird beim Erhitzen weiß und undurchsichtig unter Abgabe von H_2O (vollständig bei etwa 150°), schm. bei Rotglut unter Abgabe von MoO_3-Dämpfen zu einer braunen Fl., die weiß und strahlig-kristallinisch erstarrt. Ll. in W. zu einer klaren Fl., die mit $K_4Fe(CN)_6$ eine grüne Färbung gibt. — Gef. 42.35% Cs_2O, 52.31, 51.24, 50.18 MoO_3, 5.90 H_2O (ber. 42.28, 51.79, 5.95). Wempe (*Dissert.*, 51).

g) $2Cs_2O,5MoO_3,5H_2O$. — Aus der Mutterlauge von b) bei sehr vorsichtigem Eindampfen und unter Lösen von etwas ausfallendem Trimolybdat beim Erkalten. — Rhombische Prismen. — Gef. 40.82 u. 40.65% Cs_2O, 52.55 u. 52.43 MoO_3 (ber. 40.96, 52.48). — Die Formel $3Cs_2O,7MoO_3,7H_2O$ würde 42.64% Cs_2O, 50.99% MoO_3 und 6.37% H_2O erfordern. Herschfinkel (*Dissert.*, 31); Ephraim u. Herschfinkel (*a. a. O.*, 271).

h) $Cs_2O, 2MoO_3, 2.25H_2O$ (?). — Gemenge von $Cs_2O,3MoO_3$ und Cs_2MoO_4(?). — Man kocht $5Cs_2O,12MoO_3,11H_2O$ mit einem Überschuß von MoO_3 und W. und tropft die Lsg. auf eine Glasplatte. — Glasglänzende Kristallhaut, u. Mk. vollkommen gleichartig. Die Lsg. gibt mit $K_4Fe(CN)_6$ Braunfärbung, sodaß die Verb. ein Trimolybdat enthält. — Gef. 51.17 u. 51.23 MoO_3, 6.50 H_2O (ber. 47.18, 6.63). WEMPE (*Dissert.*, 52).

II. Molybdän, Cäsium und Schwefel. — Diesen Abschnitt auf S. 1002 unterteile in „A. Cäsiumsulfomolybdate" und „B. Cäsiummolybdänsulfit" und lies dann zunächst:

A. *Cäsiumsulfomolybdate.* a) Cs_2MoS_4. — Mit dem weiteren Text von S. 1002.

b) $Cs_2S,3MoS_4,7H_2O$. — Darst. und Eigenschaften analog $3Rb_2S,8MoS_3$, $30H_2O$. Farbe etwas dunkler. HERSCHFINKEL (*Dissert.*, 61).

c) $3Cs_2S,5MoS_4$. — Vielleicht sind auch 3 At. S an Cs_2S gebunden, sodaß eine Verb. des MoS_3 vorliegt. — Man sättigt Cs_2MoO_4-Lsg., die so verd. ist, daß sie beim Einleiten von H_2S eben getrübt wird, mit H_2S, filtriert die rote Fl. durch ein dichtes Filter, verdunstet vorsichtig bei 50°, saugt ab und trocknet auf Thon. Wird die klare rote Fl. über H_2SO_4 gestellt, so krist. rote Nadeln, die zuweilen anfangs nicht einheitlich sind. Wegen der geringen Menge waren sie nicht zu analysieren. Bei 50° [s. oben] zers. sie sich. Die Mutterlauge von c) liefert beim Eindampfen einen flockigen mikrokristallinischen Nd., daneben deutliche, zuweilen stark goldglänzende Kristalle. Sie gibt mit CsOH einen gelben flockigen Nd., der bei gelindem Erwärmen dunkel, fast schwarz, beim Abkühlen wieder gelb wird, und sich bei starkem Erhitzen löst. — Ziegelrote Flocken, u. Mk. Kristalle. HERSCHFINKEL (*Dissert.*, 58).

b)		HERSCHFINKEL		c)		HERSCHFINKEL	
Cs	23.92	23.92	23.70	Cs	39.17	39.50	39.32
Mo	26.40	26.60	26.90	Mo	24.01	23.87	24.13
S	38.13	38.04	37.82	S	36.82	36.72	36.52
H_2O	11.55			$3Cs_2S,5MoS_4$	100.00		
$Cs_2S,3MoS_4,7H_2O$	100.00						

d) $CsMoS_6$. — Nun folgt Abschnitt II, B. von S. 1002 und dann:

B. *Cäsiummolybdänsulfit.* — Mit dem Text von S. 1002 im Abschnitt II, C.

Auf S. 1004 ist vor „Molybdän und Lithium" einzufügen:

IV. Molybdän, Cäsium und Phosphor. *Cäsiumphosphormolybdate.* a) $3Cs_2O$, $21MoO_3,P_2O_5,4H_2O$(?). — Statt dieser Verb. wurde b) [s. die Analyse auf S. 1508] erhalten. — Ber. 20.70% Cs_2O, 74.26 MoO_3, 3.48 P_2O_5, 1.56 H_2O. HERSCHFINKEL; EPHRAIM u. HERSCHFINKEL.

b) $2Cs_2O,14MoO_3,P_2O_5,3H_2O$. — Darst. wie bei $3Rb_2O,20MoO_3,P_2O_5$, $12H_2O$ [S. 1504]. Die feinkörnige Verb. geht etwas durchs Filter. Die Mutterlauge gibt nur noch wenig der Verb., dann $CsNO_3$. — Gelb, weniger leuchtend als die Rb-Verb. U. Mk. kleinkristallinisch. An der Luft durch Reduktion grünlich. Swl. in Wasser. HERSCHFINKEL (*Dissert.*, 42); F. EPHRAIM u. H. HERSCHFINKEL (*Z. anorg. Chem.* **65**, (1909) 240).

c) $3Cs_2O,6MoO_3,P_2O_5,8H_2O$. — Darst. wie bei $5Rb_2O$, $9MoO_3$, $2P_2O_5$, [S. 1504], mit dem Unterschiede, daß CsOH zuerst mit H_3PO_4 versetzt und dann erst mit MoO_3 abgesättigt wird. So entstehen weniger Nebenprodd. Man filtriert von einem nach einigem Erhitzen ausfallenden mikrokristallinischen Prod. ab, dampft stark ein und läßt erkalten. — Weiße kleine Kristalle, u. Mk. Ähnlichkeit mit Ammoniumparamolybdatkristallen, doch häufig zu Stäbchen in die Länge gezogen. HERSCHFINKEL (*Dissert.*, 43); EPHRAIM u. HERSCHFINKEL (*a. a. O.*, 241).

b)		Herschfinkel		c)		Herschfinkel	
Cs_2O	20.26	20.59	20.41	Cs_2O	42.63	42.51	42.75
MoO_3	72.67	72.00	72.24	MoO_3	42.76	42.30	42.62
P_2O_5	5.12	5.18	5.30	P_2O_5	7.19	7.08	7.30
H_2O	1.95			H_2O	7.42		
$2Cs_2O.14MoO_3,P_2O_5,3H_2O$				$3Cs_2O,6MoO_3,P_2O_5,8H_2O$	100.00		

V. Molybdän, Cäsium und Kohlenstoff. *Cäsium-dioxo-tetracyano-molybdeat.* $4CsCN.MoO_2,xH_2O$. — Wie das Rb-Salz. Winkler (*Dissert.*, 34).

Molybdän und Lithium.

A. *Lithiummolybdate.* — Auf S. 1004 lies diesen Abschnitt folgendermaßen:

a) $Li_2O,8MoO_3,xH_2O$ (?). — Konnte nicht erhalten werden. Zuweilen entstand Li_2O, $2MoO_3$, zuweilen MoO_3,H_2O. Brand (*Dissert.*, 31).

b) *Lithiumtetramolybdate.* b[1]) *Neutral.* $Li_2O,4MoO_3,xH_2O$. α) *Allgemeines.* — Kann nach der allgemeinen Methode von Ullik [s. 906 oben] nicht erhalten werden. Vielmehr entsteht nach dieser $Li_2O,3MoO_3,4.25H_2O$ [s. weiter unten]. Wempe (*Dissert.*, 39). [Vgl. a. unter β).].

β) *In Lösung.* — 1. Kochen von Li_2CO_3 mit einem so großen Überschuß von MoO_3, daß dieses teilweise ungelöst bleibt. — 2. Aus der Lsg. von $Li_2O,3MoO_3$ und HNO_3 nach der Gleichung: $4(Li_2O,3MoO_3) + 2HNO_3 = 3(Li_2O,4MoO_3) + 2LiNO_3 + H_2O$. — Die Lsg. zers. sich leicht unter B. von MoO_3 und $Li_2O,3MoO_3$ beim Verdunsten und Verdampfen, nicht [vgl. γ)] bei schnellem Verdunsten. M. Brand (*Über Molybdate, Sulfomolybdate u. Phosphormolybdate des Li, Dissert., Bern* **1905**, 29); F. Ephraim u. M. Brand (*Z. anorg. Chem.* **64**. (1909) 261).

γ) *Mit 7 Mol. H_2O.* — Man läßt die Lsg. β) in einzelnen Tropfen im trocknen Raum bei 20° bis 25° auf einer Glasplatte verdunsten [Methode von Ullik beim K- und Na-Salz (S. 974 u. 1007)]. — Gelbe amorphe undurchsichtige M., die in den ersten Tagen weich und wachsartig ist, später spröde wird, vielleicht durch Umlagerung in Trimolybdat und MoO_3. Verliert bei 100° 7.27%, bei 120° 8.05%, bei 145° 12.99% = 5 Mol. H_2O, der Rest ist fester gebunden. Ist, solange noch weich, ohne Rückstand l. in k. W. — Gef. 4.10% Li_2O, 78.61 u. 78.20 MoO_3, 17.19 H_2O (ber. 78.41 MoO_3). Brand (*Dissert.*, 30); Ephraim u. Brand (*a. a. O.*, 262).

b[2]) *Sauer.* α) $Li_2O,H_2O,8MoO_3,10H_2O$. — Aus äq. Mengen von $Li_2O,4MoO_3$ und Li_2SO_4 oder LiCl. Man versetzt Ammoniumtetramolybdat mit Li_2SO_4 in ziemlichem Überschuß (dargestellt aus Li_2CO_3 und H_2SO_4 in geringem Überschuß), erhitzt zum Sieden, dampft die grünlich gewordene Fl., aus der sich auch bei längerem Stehen kein Salz ausscheidet, auf dem Wasserbade stark ein, saugt die Kristalle ab, deckt sehr oft mit W. und trocknet zwischen Fließpapier. — Durchsichtige kleine Nädelchen, zum Teil eisblumenartig zusammengewachsen. Färbt sich beim Erhitzen zunächst grün; verliert sein H_2O bei 120°, vielleicht unter geringer Zers. [vgl. die Analysen]; gibt bei Rotglut MoO_3 ab, das sich als gelbes Pulver auf der Oberfläche absetzt und sich bei stärkerem Erhitzen verflüchtigt. Ll. klar, besonders in h. W. Die Lsg. gibt mit $K_4Fe(CN)_6$ rotbraune Färbung. — Gef. 83.06 u. 83.26% MoO_3, 14.50 u. 14.71 H_2O (ber. 83.47, 14.35). Wempe (*Dissert.*, 40).

β) $Li_2O,3H_2O,16MoO_3,6.5H_2O$. — Man versetzt eine wss. Lsg. von 36.24 g $Li_2MoO_4,{}^2/_5H_2O$ allmählich unter Umrühren, wobei sich der zunächst entstehende weiße Nd. wieder löst, mit 55 ccm HCl (in 1 ccm 0.1993 g HCl),

läßt die Lsg., die nach Zusatz des HCl vollständig neutral reagiert, stehen, saugt die Kristalle ab, wäscht mit k. W. und trocknet an der Luft. — Weiße durchsichtige glasglänzende kleine Kristalle, u. Mk. wie Rhomboeder, anscheinend triklin. Schm. beim Erhitzen zu einer braunen Fl., die nach dem Erkalten strahlig-kristallinisch mit grauschwarzer Farbe, wahrscheinlich infolge von Zers., erstarrt. Ll. in w. W. Die Lsg. gibt mit $K_4Fe(CN)_6$ braunrote Färbung. — Gef. 1.25 u. 1.12% Li_2O, 91.75 u. 92.04 MoO_3, 6.67 u. 6.90 H_2O (ber. 1.17, 91.98, 6.82). Wempe (*Dissert.*, 37).

c) $Li_2O,3MoO_3,xH_2O$. *Lithiumtrimolybdat.* α) *Mit 1 Mol. H_2O.* — [S. a. unter ε).] — Man läßt Li_2MoO_4-Lsg. nach Zusatz von HCl [Verhältnisse wie bei b^2, β)] zur Trockne verdunsten, wobei sich zuerst entstehendes $Li_2O,3H_2O$, $16MoO_3,6.5H_2O$ zers. — Weißgelbes amorphes Pulver. Schm. beim Erhitzen ohne bemerkenswerte Verflüchtigung von MoO_3 zu einer klaren gelben Fl., die beim Erkalten kristallinisch und weiß erstarrt. Ll. in h. W. Die Lsg. erstarrt nach dem Verdunsten des W. zu einer gallertartig grünlichen M.; gibt mit $K_4Fe(CN)_6$ rotbraune Färbung. — Gef. 6.22% Li_2O, 89.15 MoO_3 (ber. 6.25, 90.00). Wempe (*Dissert.*, 38).

β) *Mit 3 Mol. H_2O.* — S. unter ε).

γ) *Mit 4 Mol. H_2O.* — Man versetzt stark konz. Li_2MoO_4-Lsg. mit HCl, saugt den Nd. ab, wäscht bis zum Verschwinden der Cl-Rk. mit k. W. aus und trocknet durch Durchsaugen von Luft oder auf dem Wasserbade. — Weißgelb. Läuft beim Trocknen etwas gelb an, wahrscheinlich infolge geringer Zers. — Gef. 80.73 u. 79.85% MoO_3, 11.59 u. 12.32 H_2O (ber. 80.89, 12.00). Wempe (*Dissert.*, 39).

δ) *Mit 4.25 Mol. H_2O.* — Man läßt eine Lsg. von überschüssigem MoO_3 in Li_2CO_3-Lsg. in einer Kristallisationsschale verdunsten. — Blumenkohlartige Krusten, leicht braun gefärbt, wahrscheinlich infolge von Zers. Verliert bei 120° sein H_2O. — Gef. 79.20 u. 78.40% MoO_3, 14.48 u. 14.36 H_2O (ber. 80.22, 14.21). Wempe (*Dissert.*, 39).

ε) *Mit 7 Mol. H_2O.* — Man engt die gesättigte Lsg. von b^1, β) ein, filtriert von MoO_3 ab, engt weiter ein und verdunstet im Exsikkator. — Lange dünne Nadeln, durch teilweise Reduktion stellenweise bläulich. Verliert bei 100° 12.31% (4 Mol.), bei 120° 14.12%, bei 145° 18.04% (6 Mol.) H_2O, das letzte Mol. erst beim Schmelzen in dunkler Rotglut. Die entwässerte Schmelze erstarrt strahlig-kristallinisch. Über das Verhalten in H vgl. Lithiummolybdänbronze [S. 1511]. Fast unl. in k. W., klar l. in h. W. Brand (*Dissert.*, 28); Ephraim u. Brand (*a. a. O.*, 261).

d) $3Li_2O,7MoO_3,xH_2O$. *Lithiumparamolybdat.* α) *Mit 12 Mol. H_2O.* — Hierher Abschnitt I, A, a) von S. 1004.

β) *Mit 28 Mol. H_2O.* — Man tropft nach $7Li_2O,MoO_3 + 8HNO_3 = 3Li_2O, 7MoO_3 + 8LiNO_3 + 4H_2O$ 63 ccm HNO_3, D. 1.20, in eine Lsg. von 60 g Li_2MoO_4 in 150 ccm W. unter Rühren, wobei der durch jeden Tropfen erzeugte käsige Nd. sich leicht wieder löst, dampft die grünlich gelbe Fl. auf dem Wasserbade zur Hälfte ein und läßt im Exsikkator stehen. Aus der Mutterlauge kristallisiert nur $LiNO_3$. — Weiße lange Nadeln in warzenförmigen Aggregaten. In ihrem wolligen Aussehen und der blumenkohlähnlichen Anordnung den Alkalitrimolybdaten ähnlich. Verliert bei 100° 17.2% (15 Mol.), bei 120° 19.8% (18 Mol.), bei 145° 22% (20 Mol.) H_2O, den Rest erst bei dunkler Rotglut. Ll. in k. und h. Wasser. Brand (*Dissert.*, 26); Ephraim u. Brand (*a. a. O.*, 260).

c, ε)		Brand		d, β)		Brand	
Li_2O	5.10	5.30	5.23	Li_2O	5.61		5.93
MoO_3	73.31	73.07	73.31	MoO_3	62.93	62.59	62.69
H_2O	21.59	21.50		H_2O	31.46	32.06	
$Li_2O,3MoO_3,7H_2O$	100.00			$3Li_2O,7MoO_3,28H_2O$	100.00		

e) $Li_2O,2MoO_3,5H_2O$. — Beim Versetzen einer Lsg. von 30 g Li_2O,MoO_3 mit 42.3 ccm HCl, D. 1.07, und Einengen statt des zu erwartenden Oktomolybdats. — Warzenförmig gruppierte lange dünne Nadeln. Verliert bei 100° 3%, bei 120° 7% ($1^2/_3$ Mol.) H_2O, den Rest bei dunkler Rotglut. Leichter l. in k. W. als f), ll. in h. Wasser. Brand (*Dissert.*, 25); Ephraim u. Brand.

f) $2Li_2O,3MoO_3$. — Scheidet sich nach Erhitzen von 1 Mol. Li_2CO_3 mit etwas mehr als 1 Mol. MoO_3 in wss. Suspension bis zur Lsg. beim Einengen der schwach sauren Lsg. plötzlich ab. Aus der alkal. Mutterlauge kristallisiert bei weiterem Einengen Li_2MoO_4. — Drusenförmig gruppierte sehr dünne Nadeln. Bedeutend schwerer l. als Li_2MoO_4. Die Lsg. reagiert sauer. Kann durch Umkristallisieren unverändert wieder gewonnen werden. Brand (*Dissert.*, 24); Ephraim u. Brand (*a. a. O.*, 259).

e)		Brand		f)	Berechnet	Brand Gefunden	
Li_2O	7.35	7.50	7.26	Li_2O	12.19	11.79	12.53
MoO_3	70.60	70.48	70.65	MoO_3	87.81	87.64 88.06	
H_2O	22.05						
$Li_2O,2MoO_3,5H_2O$	100.00						

g) Li_2MoO_4. *Normales Lithiummolybdat.* α) *Wasserfrei.* — Wie nach β). — 1. Durch Zusammenschmelzen gleicher Mol. Li_2CO_3 und MoO_3, Lösen und Eindampfen bis zur beginnenden Kristallisation. — 2. Durch Lösen von MoO_3, das zur Befreiung von NH_3 und niederen Oxyden geröstet ist, in einer Suspension ber. Mengen von Li_2CO_3 in sd. W. und Eindampfen bis zur reichlichen Kristallabscheidung. Man saugt ab. Die Mutterlauge gibt bei weiterem Einengen wieder die Verb. — Weiße anscheinend monokline nadelförmig verlängerte Kristalle, mit ausgeprägtem Mikropinakoid, etwas kleinerem Brachypinakoid und zwei Domenflächen. Beachtenswert hygroskopisch. Zll. in k. W. unter Wärmeentw., nur wenig löslicher in h. W. Die Lsg. reagiert alkal. Aus gemischten Lsgg. von 1 Mol. der Verb. und 5 Mol. NH_4Cl kristallisiert von Li freies Ammoniumparamolybdat, während K_2MoO_4 Doppelverbb. eingeht. Brand (*Dissert.*, 21); Ephraim u. Brand (*a. a. O.*, 258).

		nach (1)	Brand (2)	
Li_2O	17.25	17.36	17.30	17.59
MoO_3	82.75	82.50	82.67	82.39
Li_2MoO_4	100.00			

β) *Mit $^2/_5$ Mol. H_2O.* — Hierher A, b, α) von S. 1004 mit den folgenden Ergänzungen:

Zu S. 1004, Z. 1 dieses Abschnitts. — Vielleicht ist der Gehalt an H_2O auf die Hygroskopizität von α) zurückzuführen. Brand (*Dissert.*, 23).

Zu S. 1004, Ende des ersten Absatzes von A, b, α). — 100 ccm W. lösen bei 20° 46.13 g. D. der Lsg. 1.44. Wempe (*Dissert.*, 37). Äquivalent-Leitfähigkeit Λ bei 20° (v = Verd. in Litern, bezogen auf 1 g-Äq.) nach Wempe (*Dissert.*, 68):

v	10	20	40	80	160	320
Λ	422.0	524.0	604.0	664.0	736.0	800.0

Zu S. 1004, Schluß von Abschnitt A, b, α). — Gef. nach (1) 79.53% MoO_3, 3.99 H_2O. Wempe.

γ) *Mit $2^2/_3$ Mol. H_2O.* — Hierher A, b, β) von S. 1004.

Auf S. 1004 ist hinter Abschnitt A. einzufügen:

A[a]. *Lithiummolybdänbronze.*(?) — Die erstarrte entwässerte Schmelze von $Li_2O,3MoO_3,7H_2O$ gibt beim Glühen im H-Strom ein dunkelviolettes kantharidenglänzendes kristallinisches Prod. BRAND (*Dissert.*, 29); EPHRAIM u. BRAND (*a. a. O.*, 261).

A[b]. *Ammoniumlithiummolybdat.* $(NH_4)LiMoO_4,H_2O$. — Darst. wie bei $KLiMoO_4,H_2O$ [S. 1513]. — Wasserhelle rhombisch-bipyramidale Kristalle, bis 0.5 cm lang. m{110}, v{122}, x{142} (stark gerundete Flächen), selten a{100}. Bei längerem Fortwachsen in der Mutterlauge verschwinden alle Formen bis auf v. a : b : c = 0.5917 : 1 : 0.7115. [S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908** II, 364). — Gef. 7.11% Li_2O, 70.62 MoO_3, 9.08 H_2O (ber. 7.38, 70.94, 8.87).] H. TRAUBE (*N. Jahrb. Miner.* **1894** I, 194).

B. *Lithiumsulfomolybdate.* a) Li_2MoS_4(?). — Zu S. 1004, Z. 4 v. u. — Die Darst. gelang nicht. — Eine mit H_2S gesättigte möglichst konz. Li_2MoO_4-Lsg., die intensiv rot ist, gibt beim Verdunsten im Exsikkator stetig H_2S ab, wird immer heller und läßt schließlich Li_2MoO_4 kristallisieren. Diese Umwandlung des zunächst gebildeten Li_2MoS_4 durch W. tritt auch bei Ggw. von überschüssigem Li_2S ein, vielleicht weil dessen Konz. zu gering ist, und weil es durch W. zers. wird. Auch die dunkelrote mit H_2S gesättigte Lsg. von 50 g Li_2MoO_4 und 30 g LiOH in 25 ccm W. zers. sich beim Eindampfen. Es krist. $2Li_2O,3MoO_3$. BRAND (*Dissert.*, 36).

Am Schlusse von S. 1004 ergänze:

c) *Lithiumoxysulfomolybdate.* — Man leitet H_2S in die klare Lsg. von $3Li_2O.7MoO_3,2SH_2O$, wobei sie sofort dunkel, schließlich schwarz mit grünlichem Schimmer wird, und verdampft, wobei sich stetig H_2S entwickelt, ohne daß sämtlicher S aus der Lsg. entfernt wird (α). Löst man die M. in h. W. und dampft ein, so wird dasselbe Prod. (β) erhalten. — Grünlich schwarz, gummiartig, glänzend. — Gef. nach (α) 5.80% Li_2O (1.35 Li). 62.34 MoO_3, 37.54 S; nach (β) 37.80 S. Die Werte ergeben keine einheitliche Formel. BRAND (*Dissert.*, 37).

Die durch H_2S dunkel gefärbte Lsg. von $Li_2O.3MoO_3.7H_2O$ gibt beim Eindampfen unter Entw. von H_2S eine rotbraune gummiartige nicht einheitliche M., die mit dunklern und hellern Teilen durchsetzt ist. — In zwei Stücken gef. 18.74 und 15.47% Schwefel BRAND (*Dissert.*, 38).

Auf 1005 ist vor dem letzten Absatz einzufügen [D. auf S. 1005 wird E.]:

D. *Lithiumphosphormolybdate.* a) $xLi_2O,18MoO_3,P_2O_5,yH_2O$. α) *Von unbestimmter Zusammensetzung.* — Man kocht Li_2CO_3 mit MoO_3 in wss. Lsg. und fügt H_3PO_4 hinzu, sodaß in der Lsg. $Li_2O : MoO_3 : P_2O_5 = 3 : 5 : 1$ ist, dampft zur Sirupkonsistenz ein und fügt auf 100 g 8.4 ccm HNO_3, D. 1.2, zu. Die gelben Kristalle werden abgesaugt, zentrifugiert und auf Thon getrocknet. — Gef. 72.69 u. 72.60% MoO_3, 3.88 u. 3.90 P_2O_5, also $MoO_3 : P_2O_5 = 18.4 : 1$. F. ELIAS (*Beiträge z. Kenntnis der gelben Phosphormolybdate, Dissert., Bern* **1906**, 32).

β) $3Li_2O,18MoO_3,P_2O_5,27H_2O$. — Man dampft die Mutterlauge von $3Li_2O,P_2O_5,12MoO_3,18H_2O$ ab. — Orangefarbige kleine anscheinend quadratische und durch Pyramidenflächen abgestumpfte Kristalle. Verliert bei 100° 9.85% (18 Mol.) H_2O, den Rest erst bei Rotglut; wird bei 120° grün. Etwas l. in k. W. BRAND (*Dissert.*, 50); F. EPHRAIM u. M. BRANDT (*Z. anorg. Chem.* **65**, (1909) 236).

b) $3Li_2O,12MoO_3,P_2O_5,18H_2O$. — Man versetzt eine konz. Lsg. von $3Li_2O,P_2O_5,5MoO_3,16(17)H_2O$ mit verd. HNO_3. — Zitronengelber mikrokristallinischer Nd. Verliert bei 100° 14% (18 Mol) H_2O. BRAND (*Dissert.*, 49); EPHRAIM u. BRAND (*a. a. O.*, 235).

a, β)		BRAND		b)		BRAND		
Li_2O	2.72	3.15	3.07	Li_2O	3.94	4.20	4.07	
MoO_3	78.34	78.16	78.24	MoO_3	75.66	75.53	75.59	75.59
P_2O_5	4.32	4.36	4.35	P_2O_5	6.26	5.83	6.21	6.25
H_2O	14.63			H_2O	14.44			
$3Li_2O,18MoO_3,P_2O_5,27H_2O$	100.01			$3Li_2O,12MoO_3,P_2O_5,18H_2O$	100.00			

$7Li_2O,26MoO_3,2P_2O_5,40H_2O$ für b) verlangt 4.23% Li_2O, 75.51 MoO_3, 5.72 P_2O_5, 14.52 H_2O. BRAND.

c) $xLi_2O,7MoO_3,P_2O_5,yH_2O$. — Man verfährt wie bei a, α) unter Zusatz von 42 ccm HNO_3. — Gelb. — Gef. 72.81% MoO_3, 10.14 P_2O_5, also $MoO_3 : P_2O_5 = 7.08 : 1$. Elias.

d) $3Li_2O,5MoO_3,P_2O_5,xH_2O$. α) *Mit 16 Mol. H_2O.* — Vielleicht Zers.-Prod. von β). — Beim Stehenlassen der Mutterlauge von $12Li_2O,5MoO_3,4P_2O_5,18H_2O$. — Weiße ziemlich dicke Prismen mit nicht sehr scharf ausgeprägten Endflächen. Wurde einmal bei völligem Trocknen auf unerklärliche Weise gelb. Verliert bei 100° 14.7% (10 Mol.) H_2O, bei 120° 18.8% (13 Mol.), bei 145° 20.7% (14 Mol.), bei dunkler Rotglut den Rest. Brand (*Dissert.*, 41); Ephraim u. Brand (*a. a. O.*, 234).

β) *Mit 17 Mol. H_2O.* — Ebenso erhalten wie α). — Weiße glänzende scharf ausgebildete Prismen mit Domenflächen. Verliert bei 100° 14.9% (10.5 Mol.) H_2O, bei 120° 18.0% (12.5 Mol.), bei 145° 20.0% (14 Mol.), bei dunkler Rotglut den Rest. Brand (*Dissert.*, 42); Ephraim u. Brand.

d, α)		Brand		d, β)		Brand	
Li_2O	7.26	7.56		Li_2O	7.15	7.25	7.14
MoO_3	58.06	58.04	58.89	MoO_3	57.23	57.03	57.21
P_2O_5	11.45	11.17	11.24	P_2O_5	11.27	11.14	
H_2O	23.22		23.26	H_2O	24.33		24.43
$3Li_2O,5MoO_3,P_2O_5,16H_2O$	99.99			$3Li_2O,5MoO_3,P_2O_5,17H_2O$	99.99		

e) $5Li_2O,8MoO_3,2P_2O_5,28H_2O$. — Aus sd. Lsg. von 2 Mol. (25 g) Li_3PO_4 und 5 Mol. (77 g) MoO_3 beim Eindampfen statt $3Li_2O,P_2O_5,5MoO_3$. In der Mutterlauge $MoO_3 : P_2O_5 = 7 : 1$ bzw. zweiter Anschuß mit 5.7 : 1. — Weiße lange dünne Nadeln. Beim Trocknen durch teilweise Reduktion etwas grünlich. Verliert bei 100° 14.5% (16 Mol.), 120° 16.05% (18 Mol.), 145° 19.4% (23 Mol.) H_2O, den Rest erst bei dunkler Rotglut. Ll. in W. Brand (*Dissert.*, 46); Ephraim u. Brand (*a. a. O.*, 235).

		Brand			
Li_2O	7.18	7.40	7.54	7.21	
MoO_3	55.12	55.05	55.34	55.28	55.41
P_2O_5	13.58	13.05	13.64	13.05	13.60
H_2O	24.11	23.21			
$5Li_2O,8MoO_3,2P_2O_5,28H_2O$	99.99	98.71			

f) $12Li_2O,5MoO_3,4P_2O_5,18H_2O$. — Ist vielleicht aufzufassen als $[6Li_3PO_4],[3Li_2O, 5MoO_3,P_2O_5],18H_2O$. — Man löst in einer Lsg. von 52 g (3 Mol.) Li_2MoO_4 29 g (2 Mol.) MoO_3, fügt 15 g (1 Mol.) P_2O_5 in W. (also 116.25 ccm H_3PO_4 mit 0.129 g P_2O_5 in 1 ccm) hinzu, dampft ein, saugt ab, preßt zwischen Fließpapier und trocknet auf Thon. Die Mutterlauge gibt d). — Kurze kleine weiße Stäbchen. Verliert bei 100° 10.4% (11 Mol.) H_2O, bei 120° 12.2% (14 Mol.), bei 145° 13.9% (15 Mol.), bei dunkler Rotglut den Rest. L. in W. teilweise; der unl. Rückstand weist beim Lösen in verd. H_2SO_4 nicht Mo, aber Li und P_2O_5 auf. Die Lsg. reagiert alkal. L. in NH_3 nach Zusatz von einigen Tropfen HNO_3. Brand (*Dissert.*, 43); Ephraim u. Brand (*a. a. O.*, 233).

		Brand	
Li_2O	18.25	17.99	18.49
MoO_3	36.51	36.55	36.14
P_2O_5	28.80	29.49	29.84
H_2O	16.43	16.62	16.25
$12Li_2O,5MoO_3,4P_2O_5,18H_2O$	99.99	100.65	100.72

Die unwahrscheinlichere Formel $3Li_2O,MoO_3,P_2O_5,4^1/_2H_2O$ verlangt 19.69% Li_2O, 31.51 MoO_3, 31.09 P_2O_5, 17.28 H_2O. Brand.

Im letzten Absatz auf S. 1005 lies:

E. *Molybdän, Lithium und Kohlenstoff.* a) *Lithiummolybdänoxalate.* — Noch nicht isoliert, existieren aber in Lsg. W. Trautmann (*Beiträge zur Kenntnis der Oxalvanadimolybdate, Oxalmolybdate u. Oxalvanadate, Dissert., Bern* **1906**, 21).

α) $Li_2O,2MoO_3,C_2O_3$. — Versetzt man 1 Mol. Li_2CO_3 und 2 Mol. MoO_3 in wss. Suspension mit 1 Mol. Oxalsäure und erwärmt auf dem Wasserbade, so wird eine klare Lsg. erhalten, die auch bei stärkster Konz. nicht krist., sondern schließlich zum schwach reduzierten hellblauen Glase erstarrt. Dessen konz. Lsg. gibt bei Umsetzung mit KCl ein weißes Kristallpulver mit 20.93 (21.09)% K_2O, 62.69 (62.89) MoO_3, 15.96 (15.96) C_2O_3, also $K_2O : MoO_3 : C_2O_3 = 1.01 : 1.97 : 1$. Trautmann.

β) $Li_2O,2MoO_3,2C_2O_3$. — Die wie bei α) aus 1 Mol. Li_2CO_3, 2 Mol. MoO_3 und 2 Mol. Oxalsäure erhaltene wasserklare Lsg. gibt nach dem Einengen und Umsetzen mit wss. KCl ein weißes Prod. mit 18.29 (18.19)% K_2O, 48.99 (48.94) MoO_3, 24.55 (24.55) C_2O_3, also $K_2O : MoO_3 : C_2O_3 : H_2O = 1 : 1.76 : 1.76 : 2.38$. Trautmann.

γ) Li_2O,MoO_3,C_2O_3. — Aus der wie bei α) erhaltenen klaren Lsg. aus je 1 Mol. Li_2CO_3, MoO_3 und Oxalsäure krist. zwei Anschüsse von $Li_2C_2O_4$. Die Mutterlauge liefert beim Einengen eine glasartige amorphe M. und deren Lsg. mit wss. KCl ein weißes Kristallpulver mit 29.10 (29.01)% K_2O, 43.61 (43.38) MoO_3, 22.00 (22.00) C_2O_3, also $K_2O : MoO_3 : C_2O_3 : H_2O = 1.02 : 1 : 1.01 : 1$. Trautmann.

b) *Lithiummolybdäntartrate.* α) *Allgemeines.* — Gibt man zu Weinsäure allmählich steigende Mengen von Li_2MoO_4, so sind das Verhalten des Drehungsvermögens und deshalb auch die daraus gezogenen Folgerungen analog wie bei Zufügung von $MgMoO_4$ [siehe dieses]. D. Gernez (*Compt. rend.* **108**, 942; *C.-B.* **1889** II, 26).

β) $Li_2MoO_3,H_4C_4O_6,5H_2O$. — Hierher Abschnitt D. von S. 1005.

F. *Kaliumlithiummolybdat.* $KLiMoO_4,H_2O$. — Man trägt je 1 Mol. K_2CrO_3 und Li_2CrO_3 sowie die zur B. eines neutralen Salzes nötige Menge Molybdänsäure in W. ein, erwärmt und läßt einige Zeit stehen. — Schwach gelbliche bis wasserhelle, bis 3 cm große flächenreiche luftbeständige Kristalle. Rhombisch bipyramidal. $a : b : c = 0.6052 : 1 : 0.7261$. Außer vorherrschendem m{110} noch a{100}, b{010}, k{021}, c{001}, o{111}, v{122}, x{142}, s{104}. $(110) : (1\bar{1}0) = 62°22'$, $(021) : (02\bar{1}) = 69°6'$, $(111) : (1\bar{1}1) = *49°52'$, $(111) : (\bar{1}11) = *88°18'$, $(111) : (110) = 35°12'$, $(104) : (001) = 16°42'$, $(122) : (\bar{1}22) = 51°47'$, $(122) : (111) = 18°16'$, $(142) : (\bar{1}42) = 37°35'$. D. 2.696. Positive Doppelbrechung; a ist Ebene der optischen Achsen, Achse c erste Mittellinie. — Gef. 21.12% K_2O, 6.41 Li_2O, 64.02 MoO_3, 7.98 H_2O (ber. 20.98, 6.70, 64.28, 8.04). H. Traube (*N. Jahrb. Miner.* **1894** I, 192). [Vgl. a. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 364).]

Molybdän und Natrium.

I. Molybdän, Natrium und Sauerstoff. A. *Natriummolybdate.* a) *Natriumdekamolybdat.* $Na_2O,10MoO_3,xH_2O$. — Gleich hier hinter füge auf S. 1006 ein:

α$^{\alpha}$) *Mit 6 Mol. H_2O.* — Wurde von Felix an Stelle von α) nach der Darst. von Rosenheim u. Davidsohn erhalten. — Weiße sechsseitige Säulen. Isomorph mit dem entsprechenden K- und NH_4-Salz. Swl. in W.; 100 g W. lösen bei 100° 0.842 g. — Gef. 13.09% Na_2MoO_4, 80.22 und 79.95 MoO_3, 6.71 und 6.94 H_2O (ber. 12.80, 80.52, 6.71). Felix.

α) *Mit 7 Mol. H_2O. Oder* $Na_2Mo_{12}O_{37},8H_2O$. — Zu S. 1006, Z. 5 dieses Abschnitts. — 2. Durch Zerfall der Kristalle von $Na_2O,H_2O,8MoO_3,16H_2O$ bei längerem Stehen. — 3. Bei längerem Erhitzen einer Lsg. von saurem Natriumtetramolybdat. Felix (*Dissert.*, 35).

Zu S. 1006, Schluß dieses Abschnitts. — Nach (2) gef. 12.72% Na_2MoO_4, 80.11 und 79.58 MoO_3, 7.24 und 7.63 H_2O (ber. für $Na_2O,10MoO_3,7H_2O$: 12.66, 79.60, 7.74). Felix (*Dissert.*, 35).

b) *Natriumoktomolybdate.* α) *Normal.* $Na_2O,8MoO_3,xH_2O$. — Auf S. 1007, Z. 1 v. o., ist vor α¹) einzufügen:

α⁰) *Mit $^1/_2$ Mol. H_2O.* — Man versetzt eine sd. stark verd. Lsg. von Na_2MoO_4 mit einem geringen Überschuß von MoO_3, tropft die filtrierte klare Lsg. auf eine Glasplatte und läßt verdunsten. — Weiße kristallinische M., unter der Lupe kleine feine Nädelchen, wahrscheinlich monokline Prismen. Ll. in k. und w. W. Die Lsg. gibt mit $K_4Fe(CN)_6$ keine Färbung. — Gef. 93.50, 93.49, 93.60% MoO_3, 0.77 und 0.54 H_2O (ber. 92.83, 0.73). G. Wempe (*Beiträge zur Kenntnis der Molybdate, Dissert., München* [Technische Hochschule] **1911**, 26).

c) *Natriumtetramolybdate.* α) *Normal.* $Na_2O,4MoO_3,xH_2O$. — So lies auf S. 1007, Z. 1 von Abschnitt c) und entsprechend unter α¹) „Mit $5^1/_2$ Mol. H_2O", unter α²) „Mit 6 Mol. H_2O".

α¹) *Mit $5^1/_2$ Mol. H_2O.* — Zu S. 1007, Z. 3 des vorletzten Absatzes. — Auf diese Weise wurde $Na_2O,3MoO_3,4H_2O$ [s. unten] erhalten. Wempe (*Dissert.*, 27).

α²) *Mit 6 Mol. H_2O.* — Zu S. 1007, Z. 4 v. u. — 3. Man läßt zu der w. Lsg. von 92.8 g $Na_2MoO_4,2H_2O$ in sehr wenig W. tropfenweise 2 × 110 ccm HCl fließen (0.1993 g HCl in 1 ccm) unter beständigem Umrühren, sodaß der sich zunächst bildende Nd. verschwindet und die Fl. sich gelb-grünlich färbt, saugt die nach etwa 12 Stunden abgeschiedenen Kristalle ab, wäscht mehrmals mit k. W. und trocknet durch Durchsaugen von Luft. Unter etwas anderen Bedingungen entsteht $Na_2O,3MoO_3,6.5H_2O$. Wempe.

Zu S. 1007, Z. 3 v. u. — Glasglänzende kleine Nadeln, teilweise strahlig um einen Mittelpunkt gruppiert. Wempe (*Dissert.*, 17).

Zu S. 1007, Z. 2 v. u. — Wird beim Erhitzen grüngelb; schm. bei Rotglut unter teilweiser Verflüchtigung von MoO_3 zu einer dunkelgelben klaren Fl. unter Abgabe der letzten Anteile H_2O. Die Schmelze erstarrt gelb und strahlig-kristallinisch. Wempe (*Dissert.*, 20).

Zu S. 1007, Ende. — 100 ccm W. lösen bei 21° 28.39 g. D. der Lsg. 1.47. Aus der sirupdicken Lsg. scheiden sich nach einigem Stehen Kristalle von Natriumtrimolybdat aus. Wempe (*Dissert.*, 28). Äquivalentleitfähigkeit Λ bei 20° (v = Verd. in Litern, bezogen auf 1 g-Äq.) nach Wempe (*Dissert.*, 67):

v	10	20	40	80	160
Λ	66.1	97.6	139.2	160.0	171.2.

Zu S. 1008, Schluß von Abschnitt c, α²). — Gef. 77.39 u. 77.50% MoO_3, 14.28 [?] H_2O (ber. 77.21, 14.48). Wempe (*Dissert.*, 18).

Auf S. 1008 ist vor Abschnitt c, β) einzufügen:

α³) *Mit 17 Mol. H_2O.* — Wie aus dem Verlauf der Neutralisationskurve und des elektrischen Leitvermögens hervorgeht [Zahlen im Original], liegt β) vor [s. dieses]. Felix (*Dissert.*, 18).

β) *Sauer.* $Na_2O,H_2O,8MoO_3,16H_2O$. — Zu S. 1008, Z. 3 von Abschnitt c, β). — 2. Man versetzt eine 60%ige Lsg. von Na_2MoO_4 mit der ber. Menge HCl vom spez. Gew. 1.2, wobei sich die Lsg. tief gelb färbt, und verdunstet über H_2SO_4. — 3. Durch Sättigen einer Lsg. von Natriumtetramolybdat mit Schwefeldioxyd. Felix (*Dissert.*, 18).

Zu S. 1008, Z. 4 von Abschnitt c, β). — Nach (1) große schiefe, nach (2) gut ausgebildete Prismen. Felix.

Zu S. 1008, Ende des ersten Absatzes von Abschnitt c, β). — Äquivalentleitfähigkeit Λ bei 20° (v = Verd. in Litern, bezogen auf 1 g-Äq.) nach Wempe (*Dissert.*, 67):

v	10	20	40	80	160
Λ	64.5	96.6	127.6	144.8	156.2.

Die in der Kälte farblose konz. Lsg. nimmt beim Erwärmen eine intensiv gelbe Färbung an, die beim Abkühlen wieder zurückgeht, und die auf einer von der Temp. abhängigen reversiblen hydrolytischen Zersetzung des komplexen Anions beruht. Beim Versetzen der wss. Lsg. mit KCl-, $BaCl_2$- oder AgNO-Lsg. entstehen Ndd., deren Zus. von der Verd. der Lsg. des $Na_2O,H_2O,8Mo_3O_3 16H_2O$ und von der Temp. abhängt. Felix. Die Lsg. gibt mit $K_4Fe(CN)_6$ rotbraune Färbung. Wempe (*Dissert.*, 74).

Auf S. 1008 ist vor Abschnitt d) einzufügen. — Gef. 75.67% MoO_3, 20.21 H_2O. Wempe. Gef. 13.25% Na_2MoO_4, 66.59 u. 66.48 MoO_3, 20.4 u. 20.19 H_2O (ber. 13.56, 66.30, 20.13). Felix.

d) $Na_2O,3MoO_3,xH_2O$. — Gleich hier hinter füge auf S. 1008 ein:

α^0) *Mit 3½ Mol. H_2O.* — Man gibt zur Lsg. von 100 g $Na_2O,MoO_3,2H_2O$ sehr schnell oder in der Kälte 138 ccm HCl (in 1 ccm 0.16293 g HCl), saugt den sofort auftretenden weißen Nd. ab und wäscht mit k. W. aus. — Amorphe glasartige Masse. Beim Erhitzen wie c, α^2). Ll. in k. und w. W. Die Lsg. gibt mit $K_4Fe(CN)_6$ rotbraune Färbung. — Gef. 76.09 und 74.09% MoO_3, 11.59 H_2O (ber. 75.01, 11.27). Wempe (*Dissert.*, 20).

α) *Mit 4 Mol. H_2O.* — Zu S. 1008, Z. 3 von Abschnitt d, α). — 2. Man tropft eine ziemlich konz. filtrierte Lsg. von überschüssigem MoO_3 in Na_2CO_3 auf eine vorher stark erwärmte Glasplatte und verdunstet schnell über freier Flamme. Wempe (*Dissert.*, 27). — 3. Aus der sirupdicken Lsg. von Na_2O, $4MoO_3,6H_2O$. Wempe (*Dissert.*, 28). — Leicht grünliche, spröde, glasartige, teils durchsichtige, teils undurchsichtige amorphe M., vor dem Festwerden der Lsg. gummiartig. Wird in der Hitze weiß und undurchsichtig und schm. bei Rotglut zu einer braunen Fl., die beim Erkalten schwarz und strahlig-kristallinisch erstarrt. Wempe (*Dissert.*, 27).

Zu S. 1008, Z. 4 von Abschnitt d, α). — Äquivalentleitfähigkeit Λ bei 20° (v = Verd. in Litern, bezogen auf 1 g-Äq.) nach Wempe (*Dissert.*, 67):

v	10	20	40	80	160
Λ	64.7	72.5	80.0	80.0	96.6.

Sll. in k. und h. W. Die grünlich gefärbte Lsg. gibt mit $K_4Fe(CN)_6$ eine rotbraune Färbung. Wempe.

Zu S. 1008, Ende von Abschnitt d, α). — Gef. 11.24 und 10.67% Na_2O, 75.10 und 75.01 MoO_3, 12.91 und 12.86 H_2O (ber. 10.95, 76.32, 12.73). Wempe (*Dissert.*, 27).

Auf S. 1008 ist vor dem vorletzten Absatz einzufügen:

α^α) *Mit 6½ Mol. H_2O.* — Darst. wie bei c, α^2) unter anderer [welche, ist nicht angegeben] Konz. der Lsg. Setzt sich an Wand und Boden der Kristallisationsschale an und muß mit dem Glasstab losgelöst werden. Die Krusten der Verb. setzen sich auf einer amorphen weißen Haut ab, von der sie durch Auswaschen mit k. W. nicht zu trennen sind. — Weiße an der Oberfläche glänzende Krusten, u. Mk. kleine Kristalle. Beim Erhitzen wie c, α^2). Wl. in k., sll. in w. W. Äquivalentleitfähigkeit Λ bei 20° (v = Verd. in Litern, bezogen auf 1 g-Äq.):

v	10	20	40	80	160
Λ	63.7	75.2	85.6	95.2	105.9.

Die Lsg. gibt mit $K_4Fe(CN)_6$ eine braune Färbung. — Gef. 11.29 und 11.43% Na_2O, 67.23, 67.63, 67.79 MoO_3, 20.93 und 21.01 H_2O (ber. 10.68, 68.28, 21.14). Wempe (*Dissert.*, 18, 67).

γ) *Mit 9 Mol. H_2O.* — Zu S. 1009, Abschnitt d, γ). — 2. Aus der von Na_2O, $4MoO_3,6H_2O$ abfiltrierten Mutterlauge. Wird ausgewaschen und durch Durchsaugen von Luft getrocknet. — 3. Beim Stehenlassen einer konz. Lsg. von $Na_2O,4MoO_3$, $6H_2O$. Wempe (*Dissert.*, 21). — 4. Durch Titration von Na_2MoO_4-Lsg. mit

HCl bis zur Orangefärbung. WEMPE (*Dissert.*, 73). — Durchsichtige glasglänzende wahrscheinlich monokline große Kristalle. Verwittert nicht im Präparatenglas [nach S. 73 des Originals opalisiert es darin alsbald], wohl aber an der Luft, besonders schnell im Exsikkator, und wird undurchsichtig trübe. Schm. beim Erwärmen leicht im Kristallwasser, wird trübe und backt zu einer weißen M. zusammen. Bei Rotglut klare tiefgelbe Fl., die beim Erkalten weiß und kristallinisch erstarrt. Ll. in k., sll. in w. W. zu einer klaren Lsg., die mit $K_4Fe(CN)_6$ Braunfärbung gibt. WEMPE (*Dissert.*, 21). Äquivalentleitfähigkeit Λ bei 20° (v = Verd. in Litern, bezogen auf 1 g-Äq.) nach WEMPE (*Dissert.*, 67):

v	10	20	40	80	160
Λ	76.0	90.0	104.0	112.0	131.2.

				WEMPE		
		nach (2)		(3)		(4)
Na_2O	9.46					
MoO_3	65.86	65.66	65.47	65.58	65.37	64.69
H_2O	24.69	24.61		24.61		24.69
$Na_2O,3MoO_3,9H_2O$	100.01					

δ) *Mit 11 Mol. H_2O.* — Zu S. 1009, Z. 3 von Abschnitt d, δ). — So entstehen, auch bei Übersättigung der Anoden-Fl. mit NaCl, Verbb. mit geringerem Gehalt an MoO_3. WEMPE (*Dissert.*, 28).

e) $5Na_2O,12MoO_3,xH_2O$. — So lies auf S. 1009 im Abschnitt e) und füge dann an:

α) *Mit 8 Mol. H_2O.* — Vielleicht teilweise zers. Trimolybdat [s. unten] oder Gemenge. — Man kocht Na_2CO_3 mit überschüssigem von feuerbeständigen Bestandteilen freiem MoO_3 und wenig W. längere Zeit, filtriert von überschüssigem MoO_3 ab und bringt die klare Lsg. in Tropfen auf eine Glasplatte, die man dem Luftzug aussetzt. — Weiß, amorph. Wl. in k., ll. in h. W. Die Lsg. gibt mit $K_4Fe(CN)_6$ Braunfärbung [Trimolybdat], die beim Stehen allmählich grünbraun wird. — Gef. 76.10, 76.60, 76.66% MoO_3, 6.63 u. 6.28 H_2O (ber. 76.05, 6.34). WEMPE (*Dissert.*, 23).

β) *Mit 20 Mol. H_2O.* — Man trägt in eine sd. ziemlich konz. Lsg. von $Na_2MoO_4,2H_2O$ so lange MoO_3 ein, als es noch gelöst wird, tropft die Lsg. auf eine erwärmte Glasplatte und setzt sie einem w. Luftzug aus. — Weiße undurchsichtige blumenkohlartige Kruste (wie d, α)). Wl. in k., ll. in h. W. Die Lsg. gibt mit $K_4Fe(CN)_6$ keine Färbung. — Gef. 17.03% Na_2O, 67.36, 67.12, 66.74 MoO_3, 15.38 u. 15.48 H_2O (ber. 13.00, 72.00, 15.00). WEMPE (*Dissert.*, 25).

γ) *Mit 36 Mol. H_2O.* — Hierher e) von S. 1009.

δ) *Mit 44 Mol. H_2O.* — Man erwärmt die in Tropfen auf der Glasplatte ausgebreitete Lsg. α) vorsichtig, bis sie erstarrt. — Durchsichtige eisblumenartige Kristalle; scheinen unter der Lupe aus langen Nadeln zusammengesetzt zu sein. Wl. in k., ll. in h. W. Die Lsg. gibt mit $K_4Fe(CN)_6$ keine Färbung. — Gef. 60.51 u. 60.00% MoO_3, 28.28 u. 26.58 H_2O (ber. 60.46, 28.35). WEMPE (*Dissert.*, 24).

f) $3Na_2O,7MoO_3,xH_2O$. — So lies auf S. 1009 unter f) und füge dann an. — α) *Wasserfrei.* — Die Schmelze von 3 Mol. Na_2CO_3 und 7 Mol. MoO_3 ist nach dem Erkalten gelblichbraun. Schmp. etwa 700°. Die Schmelze löst Fe; die Lsg. in W. hinterläßt Kristalle von Fe_2O_3. Sll. in h. W., weniger ll. in k. W. Die Lsg. ist sauer. L. OTT (*Elektrolyse geschm. Molybdate u. Vanadate, Dissert., München* [Technische Hochschule] **1911**, 13). [Elektrolyse s. S. 1460 unten und S. 1461 oben.]

β) *Mit 20 Mol. H_2O.* — Scheidet sich aus den Lsgg. von $Na_2O,2MoO_3$ und $MgCl_2$ nach $MgMoO_4$ [vgl. dieses, Darst. (2)] aus. — Warzenförmige kristallinische Aggregate. — Gef. 11.19 u. 10.93% Na_2O, 1.08 u. 1.09 MgO,

63.24 u. 63.75 MoO_3; nach Abzug von MgO als $MgMoO_4$: 11.97% Na_2O, 64.56 MoO_3 (ber. 11.97, 64.86). F. Westphal (*Beiträge z. Kenntnis der molybdänsäuren Salze, Dissert., Berlin* **1895**, 48).

γ) *Mit 22 Mol. H_2O.* — Nun folgt Abschnitt f) von S. 1009.

g) $Na_2O,2MoO_3$. α) *Wasserfrei.* — Zu S. 1010, Z. 2 v. u. im ersten Absatz von g, α). — Über die Elektrolyse der Schmelze nach Ott s. S. 1460.

h) Na_2MoO_4. *Normales Natriummolybdat.* α) *Wasserfrei.* — Zu S. 1011, Z. 1 v. o. — Die aus aeq. Mengen von reinem MoO_3 und reinem entwässerten Na_2CO_3 (durch Einleiten von CO_2 in reine Na_2CO_3-Lsg. und Erhitzen der Kristalle auf 160° bis 180°) erhaltene Schmelze erstarrt, wenn MoO_3 völlig frei von NH_3 ist, zu einer weißen kristallinischen Masse. Ott (*Dissert.*, 7).

Zu S. 1011, Z. 4 v. o. — Sll. völlig in W. Die Lsg. reagiert neutral. Ott.

Zu S. 1011, Z. 3 v. u. im ersten Absatz. — Zersetzungsspannung der geschm. Verb. 1.15 Volt. Ott (*Dissert.*, 22). [Elektrolyse s. S. 1460.] Das geschm. nimmt He auf. A. Piutti (*Rad.* **8**, 13; *C.-B.* **1911** I, 1239).

β) *Wasserhaltig.* β¹) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Zu S. 1011, Z. 12 von Abschnitt β¹). — 7. Man kocht aeq. Mengen von Ammoniummolybdat und NaOH und reinigt durch mehrmaliges Umkristallisieren. H. Terwelp (*Beiträge zur Elektrochemie der Molybdate, Dissert., Berlin* **1903**, 6).

Zu S. 1011 Schluß von Abschnitt β¹). — Überführungszahl des Kations 0.423 u. 0.434; des Anions 0.581 u. 0.578. Terwelp (*Dissert.*, 27). Äquivalentleitfähigkeit Λ (v = Verd. in Litern, bezogen auf 1 g-Aeq.):

v	32	64	128	256	512	1024	
Λ	96.2	100.6	104.0	109.2	113.5	117.1	Terwelp
Λ	94.0	99.2	103.8	107.2	110.2	113.0	Walden

Terwelp (*Dissert.*, 31). Walden (*Z. physik. Chem.* **1**, (1887) 74).

Zum Schluß von S. 1011. — Gef. 18.93 u. 18.98% Na, 14.80 u. 14.91 H_2O (ber. 19.08, 14.88). Terwelp (*Dissert.*, 9).

II. Ammoniumnatriummolybdate. — Auf S. 1013 lies im zweiten Absatz:

b) *Mischkristalle.* — Dann füge an:

b¹) *Base: $MoO_3 = 1 : 3^1/_3$.* $[3(NH_4)_2O,10MoO_3],7[3Na_2O,10MoO_3],12H_2O$. — Man versetzt die konz. h. Lsg. von 1 Mol. Na_2MoO_4 mit einer h. gesättigten Lsg. von 2 Mol. NH_4Cl, wobei sofort NH_3 entweicht, engt auf sd. Wasserbade stark ein, läßt erkalten, saugt die blumenkohlartigen Gebilde ab, wäscht mit wenig k. W. chlorfrei und trocknet an der Luft. (Es gelingt nicht, das NaCl, das augenscheinlich von den Gebilden innig umhüllt wird, ohne Zers. völlig fortzuwaschen, vgl. die Analysen.) — Gef. 1.05, 0.99 u. 1.11% $(NH_4)_2O$, 10.61 Na_2O, 74.10 MoO_3, 2.39 Cl, nach Abzug des Cl als NaCl: 1.10 $(NH_4)_2O$, 8.92 Na_2O, 77.58 MoO_3 (ber. 1.06, 8.86, 78.33). W. J. Baragiola (*Über das Verhalten der normalen Na- u. K-Salze des W, Mo u. V gegen Ammoniumchlorid, Dissert., Bern* **1902**, 19).

b²) *Base: $MoO_3 = 1 : 3$.* α) $3[(NH_4)_2O,3MoO_3],5[Na_2O,3MoO_3],4H_2O$. — Man bringt die Gemische der Lsgg. [nach b¹) oder b², β)?] auf dem Wasserbade zur Trockne. — Weißes kristallinisches Pulver. — Gef. 3.80% $(NH_4)_2O$, 7.43 Na_2O, 84.18 MoO_3 (ber. 3.79, 7.54, 84.00). Baragiola (*Dissert.*, 22).

β) $5[(NH_4)_2O,3MoO_3],7[Na_2O,3MoO_3],4H_2O$. — Man versetzt die sd. Lsg. von 1 Mol. Na_2MoO_4 mit der h.-gesättigten Lsg. von 8 Mol. NH_4Cl, wobei starker Geruch nach NH_3 auftritt, engt auf dem Wasserbade ein, trennt von zwei aufeinanderfolgenden Anschüssen, die Gemenge von NaCl und β) sind, saugt den dritten Anschuß ab, spült mit wenig W. ab und trocknet an der Luft. — Weiße blumenkohlartige Gebilde. — Gef. 4.28% $(NH_4)_2O$, 7.00 Na_2O, 84.14 MoO_3 (ber. 4.22, 7.04, 84.07). Baragiola (*Dissert.*, 21).

b³) *Base: $MoO_3 = 1 : 2^1/_2$ und $1 : 2^1/_3$.* — Nun folgen b¹) und b²) von S. 1013 als α) und β).

III. Molybdän, Natrium und Schwefel bzw. Selen. — Auf S. 1014 ist nach Abschnitt B. einzufügen:

B^a. *Natriummolybdänylmolybdänsulfat.* — Neutralisiert man die Lsg. auf S. 924 [vgl. a. S. 1467] mit NaOH, so erhält man eine äußerst l. Verb., die sich aus der Lsg. nicht abscheidet. E. Péchard (*Compt. rend.* **132**, (1901) 630).

V. Natriumphosphormolybdate. A. *Allein.*

Auf S. 1017 ist vor Abschnitt b) einzufügen:

a^a) $3Na_2O,24MoO_3,P_2O_5,42H_2O$. *Bzw.* $Na_3H_4[P(Mo_2O_7)_6],19H_2O$. — Leitvermögen bei 25° in reziproken Ohm ($^1/_3\{Na_3H_4[P(Mo_2O_7)_6]\}$) nach A. Miolati (*Riv. tecn.* **3**, (1903), Heft 7, 8; *Gazz. chim. ital.* **33**, (1902) II, 341) und nach A. Rosenheim u. J. Pinsker (*Z. anorg. Chem.* **70**, (1911) 79):

v	32	64	128	256	512	1024
Λ (M.)	244.2	270.4	298	321.8	344.2	370.8
Λ (R. u. P.)	250	275.2	301.4	325.2	350.6	380.0

$\Lambda_{1024} - \Lambda_{32} = 126.6$ (M.), 130.0 (R. u. P.)

Nach den hohen Zahlenwerten der Einzelleitfähigkeiten und der Größe von $\Lambda_{1024} - \Lambda_{32}$ ein saures H enthaltendes Salz. Rosenheim u. Pinsker.

b) $3Na_2O,18MoO_3,P_2O_5,xH_2O$. — Hinter Abschnitt b, β) ist auf S. 1017 einzufügen:

γ) *Mit nicht angegebenem H_2O-Gehalt.* — Kocht man 18 Mol. MoO_3 mit 2 Mol. Na_3PO_4 in wss. Lsg., so enthält die gelbe Lsg. ein 18 : 1-Salz. Elias (*Dissert.*, 31).

d) $3Na_2O,5MoO_3,P_2O_5,14H_2O$. — Zu S. 1017, Ende von Abschnitt A, d). — Eine käufliche Verb. war rhombisch bipyramidal mit den Formen m{110}, n{120}, s{102}, q{011} und (selten und untergeordnet) a{100}. a : b : c = 0.7966 : 1 : 1.0726. (110) : ($1\bar{1}0$) = *77°5′, (120) : ($\bar{1}20$) = 64°14′, (102) : ($\bar{1}02$) = 67°54′, (102) : (110) = *64°6′, (102) : (011) = 55°33′, (011) : (120) = 51°43′. Vollkommen spaltbar nach s. Negative Doppelbrechung. Ebene der optischen Achsen a{100}. Erste Mittellinie die b-Achse. Brechungsindices bei 20°:

Li	α = 1.5906	β = 1.6328	γ = 1.6430	2 V ber. = 51°16′	2 E gef. = 90°2′
Na	1.5962	1.6411	1.6520	51°18½′	90°35′
Tl	1.6017	1.6494	1.6610	51°16′	90°58′

Bei Temp.-Erhöhung um 1° wird 2 E um etwa 10′ kleiner. Dufot (*Bull. soc. franç. minér.* **24**, (1901) 119). P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig*, **1908**, II, 870).

VI. Molybdän, Natrium und Kohlenstoff. A. *Natriummolybdän- und -permolybdänoxalate.* — So lies auf Z. 1 des Abschnitts VI, A. auf S. 1017 und füge gleich an. — Natriummolybdooxalat ist nach kryoskopischen Verss. monomolekular. A. Mazzucchelli (*Atti dei Linc.* [5] **19**, (1910) II, 439; *C.-B.* **1911** I, 381).

Auf S. 1018 ist vor Abschnitt B. einzufügen:

c) $Na_2C_2O_4,Mo_2O_7$. — Wird aus der Lsg. von $NaHC_2O_4,MoO_3$ in geringem Überschuß von H_2O_2 durch A. innerhalb eines heterogenen Nd., der außerdem noch schwere ölige Tropfen enthält, in kristallinischen Schuppen ausgefällt. — Gef. 19.68% C_2O_4, 65.82 MoO_3, 3.32 aktiven O (ber. 20.08, 65.80, 3.66). A. Mazzucchelli u. G. Zangrilli (*Gazz. chim. ital.* **40**, (1910) II, 53).

B. *Natriummolybdäntartrate.* — Gleich hier hinter füge auf S. 1018 ein:

a^0) *Allgemeines.* — Fügt man zu 1 Mol. Weinsäure Na_2MoO_4, so wächst das Drehungsvermögen genau proportional der zugefügten Molybdatmenge bis zu 0.5 Aeq., ungefähr proportional (aber mit verschiedenem absoluten Wert der Drehung) bis 1 Aeq. Bei 1 Aeq. liegt ein Maximum, das 37.57 mal so groß wie das der Weinsäure ist. Es nimmt bei weiterer Zugabe bis 7 Aeq. nur sehr wenig ab. D. Gernez (*Compt. rend.* **104**, (1887) 783; **105**, (1887) 803).

Auch Natriumdi-, -para- und -tetramolybdat erhöhen das Drehungsvermögen der Weinsäure sehr stark. Die Maxima liegen bei 1 Mol. $H_6C_4O_6$: 1 Mol. $Na_2Mo_2O_7$: $[\alpha]_D^{15} = +719.5°$, : $^1/_3$ Mol. $Na_6Mo_7O_{24}$: $[\alpha]_D^{15} = +758°$ und : 1 Mol. $Na_2Mo_4O_{13}$: $[\alpha]_D^{15} = +691.6°$ (immer ber. auf Weinsäure). A. Rosenheim u. H. Itzig (*Ber.* **33**, 707; *C.-B.* **1901** I, 803). [Zahlen im ersten Original.] Die Alkalitartrate nehmen, wenigstens in Lsg., nur 1 Mol. MoO_3 auf. Ein Gemisch von 1 Mol. $Na_2C_4H_4O_6$ und 4 Mol. MoO_3 besitzt ein weit geringeres α_D als das auf indirektem Wege von Rosenheim erhaltene Natriumdimolybdotartrat [s. S. 1018]. Mazzucchelli.

Auf S. 1019 ist vor Abschnitt VII. einzufügen:

D. *Natriummolybdänylcyanid.* a) *Allein.* $4NaCN,MoO_2,xH_2O$. *Bzw.* $Na_4[MoO_2(CN)_4],xH_2O$. α) *Mit 6 Mol. H_2O.* — Darst. und Eigenschaften entsprechend denen des Kaliumsalzes [s. S. 1496/97]. — Aus mäßig konz. NaOH kristallisieren rubinrote durchsichtige, anscheinend monokline Säulchen von bis zu 5 mm Größe. Sehr unbeständig. Stärker hygroskopisch als das K-Salz. Beim Waschen mit abs. A. schlägt die rote Farbe sofort in blau um, mit wenig verd. A. nicht so schnell. Winkler (*Dissert.*, 24).

	Berechnet	Winkler Gefunden						Mittel
Na	21.5	21.07	22.64	23.97	25.64	24.64	23.84	23.63
CN	24.1	22.50						22.50
Mo	22.2	22.13	23.81	20.43	23.50	23.89	24.68	23.07

β) *Mit 14 Mol. H_2O.* — Darst. analog der der K-Verb. [S. 1497]. — Violettrot. Verliert unter schwacher Bläulichfärbung in der Leere über H_2SO_4 (gef. 37.07%) und bei 100° bis 110° im trocknen Luftstrom (gef. 37.19%) 12 Mol. H_2O (ber. 37.50), sodaß 2 Mol. H_2O als Konstitutionswasser vorhanden sind; wird bei stärkerer Entwässerung tief blau. Hygroskopischer als die K-Verb. Die tief blaue wss. Lsg. verhält sich wie die der K-Verb. A. Rosenheim, A. Garfunkel u. F. Kohn (*Z. anorg. Chem.* **65**, (1909) 1741).

	Berechnet	Rosenheim, Garfunkel u. Kohn Gefunden	
Na	16.01	16.11	16.30
N	9.75	9.84	
Mo	16.66	16.56	16.32

b) *Mit Hydroxylamin.* $4NaCN,MoO_2,NH_2OH,H_2O$. — Darst. analog derjenigen der Kalium-Verb. [S. 1498]. — Blaß violett, verliert diese Farbe nach sehr kurzer Zeit. Winkler (*Dissert.*, 36).

E. *Natriummolybdänrhodanid.* $Na_3Mo(SCN)_6,12H_2O$. — Nach der von Maas u. Sand gegebenen Vorschrift für das K-Salz [S. 997 u. S. 1498]. Sehr gute Ausbeute. — Gelbe goldglänzende Kristalle. Rosenheim (*Ber.* **42**, (1909) 144). Triklin; a : b : c = ? : 1 : 0.9811. α = 72°46′; β = 107°12′; γ = 115°47′. Kombination von a{100} (vorherrschend) mit b{010} und c{001}, q{011}. (001) : (100) = *78°4′; (001) : (010) = = *100°40′; (100) : (010) = *67°40′; (001) : (011) = 51°43′; (010) : 011) = *48°57′; (011) : (100) = 62°0′. Auf a bildet die Auslöschung gegen die Kante a : c im stumpfen Winkel a nach oben: 23° Li, 24½° Na, 22½° Tl. C. Blass (*a. a. O.*, 22); auch bei A. Rosenheim (*Ber.* **42**, (1909) 2295).

	Berechnet	Rosenheim Gefunden		
Na	9.46	9.07	9.68	
Mo	13.17	13.64	13.65	12.89
SCN	47.47	47.35	47.58	

VII. Molybdän, Natrium und andere Alkalimetalle. A. *Molybdän, Natrium und Kalium.* a) $K_2O, 2Na_2O, 3MoO_3, 14H_2O$. – So lies im Abschnitt VII. auf S. 1019, füge dann das dort Gebrachte an und ergänze:

b) *Kaliumnatriummolybdänylmolybdänsulfat.* — Aus der Lsg. auf S. 924 kann man [wohl durch Neutralisieren mit KOH und NaOH, P.] ein gleichzeitig beide Alkalimetalle enthaltendes Salz fällen. Péchard.

B. *Lithiumnatriummolybdat.* $LiNa_3(MoO_4)_2, 6H_2O$. — Man löst Na_2CO_3 und Li_2CO_3 im Mol.-Verhältnis 1 : 1 und die zur B. normaler Salze notwendige Menge Molybdänsäure in W. durch Erwärmen, dampft auf dem Wasserbade ein und läßt einige Wochen stehen. — Wasserhelle bis 1 cm große Kristalle. [Abb. im Original.] Ditrigonal bipyramidal. $a : c = 1 : 0.8957$; $\alpha = 100°36'$. r{100}, c{111}, o{11$\bar{1}$}, a{10$\bar{1}$}, x{5$\bar{1}$3}. (100) : (010) = *76°58', (100) : (111) = 44°2', (11$\bar{1}$) : (1$\bar{1}$1) = 102°24', (11$\bar{1}$) : (111) = 64°9', (11$\bar{1}$) : (5$\bar{1}$3) = 27°28'. Negative Doppelbrechung. [Vgl. a. P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 368).] — Gef. 2.61 Li_2O, 18.90 Na_2O, 56.58 MoO_3, 21.61 H_2O (ber. 2.98, 18.45, 57.14, 21.43). H. Traube (*N. Jahrb. Miner.* **1894** I. 190).

Molybdän und Baryum.

I. Molybdän, Baryum und Sauerstoff. A. *Baryummolybdate.* — Auf S. 1019 ist hinter Abschnitt a) einzufügen:

a[a]) $BaO, 8MoO_3, 17H_2O$. *Bzw.* $BaO, H_2O, 8MoO_3, 16H_2O$. — Wie aus dem Verlauf der Neutralisationskurve und des elektrischen Leitvermögens hervorgeht, liegt saures Salz vor. — Durch Behandeln von Baryummolybdat mit einer entsprechenden Menge HCl. — Prismenartige Kristalle. — Gef. 18.98% $BaMoO_4$, 61.97 u. 61.73 MoO_3, 19.15 u. 19.19 H_2O (ber. 18.44, 62.55, 18.99). J. Felix (*Zur Kenntnis einiger Polymolybdänate und des Molybdänsäuredihydrats, Dissert., Berlin* **1912**, 20).

b) *Baryumtetramolybdate.* — So lies auf der ersten Zeile des letzten Absatzes von S. 1019 und füge dann an:

α) *Neutral.* $BaO, 4MoO_3, 3^1/_2H_2O$. — Man versetzt die Lsg. von Na_2O, $4MoO_3, 12H_2O$ mit der aeq. Menge von geschm. $BaCl_2$ und rührt die Mischung um, wobei sich unter Trübung allmählich ein Nd. abscheidet, der abgesaugt, mit W. gewaschen und durch Durchsaugen von Luft getrocknet wird. — Weißes amorphes Pulver. Verliert bei nahezu Rotglut das H_2O, färbt sich gelb, gibt MoO_3-Dämpfe ab und schm. zu einer braunen klaren Fl., die bläulichgrün und glasartig erstarrt. Diese M. zerfällt beim Zusammendrücken leicht zu einem staubfeinen Pulver. — Gef. 19.50% BaO, 72.37 u. 72.64 MoO_3, 8.07 H_2O (ber. 19.34, 72.70, 7.96). G. Wempe (*Beiträge zur Kenntnis der Molybdate, Dissert., München* [Technische Hochschule] **1911**, 60).

β) *Sauer.* $BaO, H_2O, 8MoO_3, xH_2O$. β[1]) *Mit 14 Mol. H_2O.* — Durch Umsetzung aeq. Mengen von $BaCl_2$ und Ammoniumtetramolybdat in h. Lsg. Die blau gefärbte Lsg. trübt sich beim Abkühlen unter Ausscheidung eines Nd., der durch Dekantieren gereinigt, abgesaugt, ausgewaschen und an der Luft getrocknet wird. — Weißes amorphes Pulver. Wird beim Erhitzen grün, dann gelb, schm. bei Rotglut unter Abgabe von H_2O und MoO_3-Dämpfen und erstarrt beim Erkalten metallischglänzend grau und strahlig-kristallinisch. Unl. in k. u. h. W. — Gef. 9.80 u. 9.60% BaO, 73.03 u. 73.04 MoO_3, 17.77 H_2O (ber. 9.74, 73.12, 17.14). Wempe (*Dissert.*, 59).

β[2]) *Mit 17 Mol. H_2O.* — Nun folgt der letzte Absatz von S. 1019.

d) $5BaO, 12MoO_3, xH_2O$. *Oder* $3BaO, 7MoO_3, yH_2O$. *Baryumparamolybdat.* β) $3BaO, 7MoO_3, 9H_2O$. *Oder* $5BaO, 12MoO_3, 16H_2O$. — So lies im Ab-

schnitt d, β) auf S. 1020 und füge dann gleich an. — Die Analysen sprechen für die letztere Formel. WEMPE (*Dissert.*, 44).

Zu S. 1020, Z. 2 von Abschnitt d, β). — Man versetzt sd. $BaCl_2$-Lsg. mit einer h. Lsg. von Rubidiumparamolybdat und kocht einige Zeit. Beim Erkalten trübt sich die Lsg. allmählich und setzt nach längerem Stehen einen weißen amorphen Nd. ab, der abgesaugt und durch Durchsaugen von Luft getrocknet wird. WEMPE (*Dissert.*, 43).

Zu S. 1020, Ende des ersten Absatzes von d, β). — Die Schmelze zerfällt nach dem Erkalten zu einer graugrünen pulvrigen M. mit glimmerartigen Kristallen, die in verd. HCl l. sind. [Elektrolyse der Schmelze s. S. 1460.] OTT (*Dissert.*, 15).

Zu S. 1020, Analysentabelle von d, β):

	Berechnet für		Wempe	
	$3BaO,7MoO_3,9H_2O$	$5BaO,12MoO_3,16H_2O$		
BaO	28.23	27.56	26.94	26.81
MoO_3	61.46	62.07	63.46	62.64
H_2O	10.31	10.35		
	100.00	99.98		

Zu S. 1020, Schluß von Abschnitt d, β). — Der von SVANBERG u. STRUVE als eine Verunreinigung damit gedeutete NH_3-Gehalt der Verb. ist auf die B. von $3(NH_4)_2O,3BaO,14MoO_3$, $12H_2O$ [s. weiter unten] zurückzuführen. F. WESTPHAL (*Beiträge zur Kenntnis der molybdänsauren Salze, Dissert., Berlin* **1895**, 42).

Am Schluß von S. 1020 ist anzufügen:

δ) $3BaO,7MoO_3,22H_2O$. — Durch Umsetzung aeq. Mengen $BaCl_2$ und Natriumdimolybdat in Lsg. (50 ccm 9.76%ig. Lsg. von ersterem, 51.1 ccm 13.7%ig. von letzterem) als dichter flockiger Nd., der sich beim Umrühren kristallinisch absetzt und an der Luft auf Thon getrocknet wird. — Gef. 24.60 u. 24.67% BaO, 54.07 u. 54.20 MoO_3 (ber. 24.63, 54.14). WESTPHAL (*Dissert.*, 50).

f) $BaMoO_4$. *Normales Baryummolybdat.* α) *Wasserfrei.* — So lies auf S. 1021 im zweiten Absatz und füge am Schluß des Abschnitts an:

β) *Mit 3 Mol. H_2O.* — Scheidet sich aus der Mutterlauge von $3BaO,7MoO_3,22H_2O$ nach 12 Stunden aus. — Weiße zusammenhängende Kristallhaut. — Gef. 44.00 u. 43.76% BaO, 40.88 u. 40.97 MoO_3 (ber. 43.56, 41.02). WESTPHAL (*Dissert.*, 51).

Auf S. 1021 ist vor dem letzten Absatz einzufügen:

I^a. Molybdän, Baryum und Stickstoff. $3(NH_4)_2O,3BaO,14MoO_3,12H_2O$. — Man versetzt 250 ccm einer 14.8%ig. Lsg. von Ammoniumparamolybdat tropfenweise mit einer 9.367%ig. Lsg. von $BaCl_2$, solange der dicke weiße Nd. sich beim Umrühren wieder löst, filtriert, sobald dies aufhört (8.4 ccm $BaCl_2$-Lsg., also 1 Mol. $BaCl_2$ auf 10 Mol. Ammoniumparamolybdat) von der geringen Trübung ab und bringt die Mutterlauge über H_2SO_4. Nach 12 Stunden beginnt die Ausscheidung der kristallinischen M. Nach 4 Tagen ist Ba völlig aus der Lsg. entfernt. — Kristallinische Krusten. Verliert bei 80° 4 Mol. H_2O. — Gef. 5.57 u. 5.51 $(NH_4)_2O$, 16.19 u. 16.02 BaO, 70.90 u. 71.60 MoO_3 (ber. 5.54, 16.10, 70.98). WESTPHAL (*Dissert.*, 41).

Molybdän und Strontium.

A. *Strontiummolybdate.* — Gleich hier hinter füge auf S. 1024 ein:

a) $SrO,H_2O,8MoO_3,6H_2O$. *Strontiumtetramolybdat. Sauer.* — Man mischt in Lsgg. $(NH_4)_2O,4MoO_3,6H_2O$ mit stark überschüssigem $SrCl_2,6H_2O$, saugt die nach kurzem Stehen aus der klar bleibenden Lsg. abgeschiedenen Kristalle

ab. wäscht mit k. W. und trocknet an der Luft. — Weiße glänzende durchsichtige kleine Prismen, anscheinend monoklin oder triklin. Zu Bündeln vereinigt. Im Präparatenglas unzers. haltbar. Verwittert langsam an der Luft. Wird beim Erhitzen schwarz; zers. sich schon bei 110° [vgl. Analysen]; wird bei Rotglut gelb unter Verflüchtigung von MoO_3-Dämpfen. Unmerklich l. in k., ll. in h. W. Die klare Lsg. wird mit $K_4Fe(CN)_6$ braunrot. — Gef. 6.01, 5.78, 5.88% SrO, 81.88 u. 82.22 MoO_3 (ber. 7.40, 82.28). NH_3 ist nicht vorhanden. Wempe (*Dissert.*, 56).

b) $SrO,3MoO_3,{}^1/_2H_2O$. *Strontiumtrimolybdat.* — Wempe gibt die Formel $2(SrO,MoO_3),H_2O$. Seine ber. Werte stimmen aber auf das Trimolybdat. Peters. — Man läßt die Lsg. von a) bis zur Trockne verdunsten und wäscht mit k. W. aus, bis beim Kochen mit KOH kein NH_3 mehr entweicht. — Weiß, amorph mit einem leichten Stich ins Rötliche. Wird beim Erhitzen zunächst graublau; verliert sein H_2O bei 110° (wohl unter geringer Zers. [s. Analysen]); wird bei Rotglut gelb unter Abgabe von MoO_3-Dämpfen. Kaum merklich l. in k., ll. in h. W. zu einer klaren etwas gelblich gefärbten Fl., die mit $K_4Fe(CN)_6$ grüne Färbung gibt. — Gef. 79.44 u. 79.87% MoO_3, 2.17 u. 1.98 H_2O (ber. 79.27, 1.65). Wempe (*Dissert.*, 58).

c) $2SrO,3MoO_3$(?). — Wahrscheinlich ein Gemenge von Strontiummono- und Strontiumparamolybdat, da $4(2SrO,3MoO_3) = 5(SrO,MoO_3) + (3SrO,7MoO_3)$. — Man mischt aeq. Mengen von Natriumdimolybdat und $SrCl_2$ in Lsg. (51.1 ccm 13.7%ig. von ersterem und 25 ccm 21.32%ig. von letzterem), läßt 3 Minuten stehen und entfernt ein zunächst sich warzenförmig abscheidendes Prod. — Weißer amorpher krustenförmiger Nd. — Gef. 20.37 u. 20.34% SrO, 2.61 u. 2.59 Na_2O, 58.01 u. 58.34 MoO_3. Nach Abzug von Na_2O als Natriumparamolybdat ergibt sich das Mol.-Verhältnis $SrO : MoO_3 = 2 : 3$. Westphal (*Dissert.*, 49).

d) $SrMoO_4$. *Normales Strontiummolybdat.* — Nun folgt Abschnitt A. von S. 1024.

Auf S. 1024 ist vor Abschnitt B. einzufügen:

A^a. *Ammoniumstrontiummolybdate. Mischkristalle.* — Aus $SrCl_2$- und Ammoniumparamolybdat-Lsg. in verschiedenen Verhältnissen in der Kälte. — Schöne große rhombische Kristalle. — Aus 25 ccm 63.6%ig. $SrCl_2$-Lsg. und 100 ccm 24.7%ig. Lsg. von $3(NH_4)_2O,7MoO_3,4H_2O$ wurde erhalten ein Prod. mit 3.08 u. 3.26% $(NH_4)_2O$, 12.79 u. 12.73 SrO, 63.97 u. 63.36 MoO_3 (für $[3(NH_4)_2O,7MoO_3,18H_2O]$, $2[3SrO,7MoO_3,18H_2O]$ ber. 3.26, 12.98, 63.19). — Aus 25 ccm 32%ig. $SrCl_2$ und 100 ccm 24.7%ig. $3(NH_4)_2O,7MoO_3,4H_2O$ ein Prod. mit 4.44% $(NH_4)_2O$, 11.38 u. 11.59 SrO, 65.14 MoO_3 (für $3[3(NH_4)_2O,7MoO_3,16H_2O]$, $4[3SrO,7MoO_3,16H_2O]$ ber. 4.34, 11.57, 65.40). — Aus 20 ccm 26.6%ig. $SrCl_2$ und 100 ccm 37%ig. $3(NH_4)_2O,7MoO_3,4H_2O$ ein Prod. mit 7.51% $(NH_4)_2O$, 7.56 SrO, 72.37 MoO_3 (für $2[3(NH_4)_2O,7MoO_3,9H_2O]$, $[3SrO,7MoO_3,9H_2O]$ ber. 7.53, 7.53, 73.15). — Mischungen derselben Konz. geben in der Wärme beim Verdampfen auf dem Wasserbad ein schwarz gelbliches mikrokristallinisches Pulver in zwei Anschüssen. Aus der stark konz. Mutterlauge wird außer geringen Mengen Kristallblättchen nur NH_4Cl erhalten. Die beiden sich ausscheidenden Prodd. enthalten NH_3, Sr und MoO_3 in wechselnder Zus., aus der sich auf eine Formel nicht schließen läßt. Westphal (*Dissert.*, 38).

Molybdän und Calcium.

A. *Calciummolybdate.* a) *Calciumtetramolybdate.* a^1) *Normal.* — So lies auf S. 1025 im Abschnitt A, a) statt „α) *Normales*“.

a^2) *Sauer.* α) $CaO.H_2O,8MoO_3,xH_2O$. — So fahre im zweiten Absatz von A. auf S. 1025 fort und füge an:

α^1) *Mit 16 Mol. H_2O.* — Man versetzt $Na_2O,4MoO_3,6H_2O$ mit einer äq. Menge von geschm. $CaCl_2$, wäscht den nach kurzem Stehen der völlig klaren Mischung abgeschiedenen Nd. mit k. W. aus und trocknet durch Durchsaugen

von Luft. — Weiß, amorph. Zers. sich im Präparatenglas allmählich und läuft blau an. Gibt bei Rotglut MoO_3-Dämpfe in großer Menge ab. Unl. in k. W., wl. in h. W. zu einer klaren Lsg., die mit $K_4Fe(CN)_6$ rotbraun wird. — Gef. 3.43% CaO, 75.46 u. 75.22 MoO_3, 19.29 H_2O (ber. 3.69, 76.09, 20.21). WEMPE (*Dissert.*, 55).

α^2) *Mit 17 Mol. H_2O.* — Nun folgt Abschnitt A,a,β) von S. 1025 mit den folgenden Ergänzungen:

Zu S. 1025, Z. 1 des Abschnitts A,a,β). — Wahrscheinlich $CaO,H_2O,8MoO_3,16H_2O$, analog dem Ba- und Na-Salz. Die kleine Abweichung ist wohl auf geringe Einschlüsse zurückzuführen. FELIX (*Dissert.*, 21).

Zu S. 1025, Z. 4 des Abschnitts A,a,β). — Enthält bei 100° fest gebundenes Konstitutionswasser, und zwar wahrscheinlich 2 Mol. FELIX (*Dissert.*, 33).

Zu S. 1025, Schluß von Abschnitt A, a, β). — Gef. 13.10% $CaMoO_4$, 65.67 u. 65.96 MoO_3, 21.20 u. 20.95 H_2O (ber. 13.06, 65.78, 21.15). FELIX (*Dissert.*, 21).

β) $CaO,2H_2O,12MoO_3,21H_2O$. — Man mischt die h. Lsgg. von Ammoniumtetramolybdat und überschüssigem $CaCl_2$, engt die bläulich gefärbte Fl. auf dem Wasserbade ein, läßt erkalten, saugt die Kristalle ab und wäscht mit k. W. — Durchsichtige glasglänzende kleine Prismen, anscheinend monoklin oder triklin. Im Präparatenglas unzers. haltbar. Verwittert an der Luft allmählich. Wird beim Erhitzen grün, schwarz, gelb, unter Abgabe von MoO_3-Dämpfen ohne zu schm. Kaum l. in k., ll. in h. W. klar. Die Lsg. wird mit $K_4Fe(CN)_6$ rotbraun. — Gef. 2.22, 2.26 u. 2.37% CaO, 78.26 u. 78.51 MoO_3, 18.37 H_2O (ber. 2.55, 78.59, 18.86). NH_3 ist nicht vorhanden. WEMPE (*Dissert.*, 54).

c) $CaMoO_4$. α) *Wasserfrei.* — So lies auf S. 1025 im Abschnitt A, c), füge diesen Abschnitt an und darauf:

β) *Mit 1 Mol. H_2O.* — Man mischt äq. Mengen von Natriumdimolybdat und $CaCl_2$-Lsg. (81.2 ccm 21%ig. von ersterem und 23.8 ccm 23.4%ig. von letzterem). Nach der Abscheidung der Verb. entstehen dieselben Prodd. wie bei $MgMoO_4$ [s. S. 1524]. — Weißes feines Kristallpulver. — Gef. 23.71 und 23.77% CaO, 66.69 und 67.17 MoO_3, also $CaO : MoO_3 : H_2O = 1 : 1.09 : 1.22$. WESTPHAL (*Dissert.*, 49).

γ) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Man mischt äq. Mengen von $CaCl_2$ und Na_2MoO_4 (26 ccm 51.7%ig. $CaCl_2$- und 200 ccm 5%ige Na_2MoO_4-Lsg.) in der Kälte, saugt den nach 2 Minuten entstehenden Nd. ab und wäscht bis zum Verschwinden der Cl-Rk. mit k. W. — Mkr. feine Kristalle. — Gef. 23.59 u. 23.73% CaO, 61.59 u. 61.19 MoO_3 (ber. 23.31, 61.02). WESTPHAL (*Dissert.*, 54).

Auf S. 1025 ist vor Abschnitt B. einzufügen:

A^a. *Ammoniumcalciummolybdate. Mischkristalle.* a) $3(NH_4)_2O,7MoO_3$, $3CaO$, $7MoO_3,28H_2O$. — Scheidet sich in der Kälte beim Mischen äq. Mengen von Ammoniumparamolybdat und $CaCl_2$ in stark konz. Lsgg. und Verdunsten über H_2SO_4 nach kurzer Zeit aus der klaren Fl. aus. — Büschelförmig zusammengelagerte prismatische bis 2 cm lange Nadeln. — Gef. 5.53 und 53.4% $(NH_4)_2O$, 6.29, 6.05, 6.42 CaO, 70.51, 70.44, 70.10 MoO_3 (ber. 5.48, 5.91, 70.53). WESTPHAL (*Dissert.*, 37).

b) $3[3(NH_4)_2O,7MoO_3,12H_2O],2[3CaO,7MoO_3,18H_2O]$. — Wie a), jedoch bei der Temp. des sd. Wasserbades. — Weißes kristallinisches Pulver. — Gef. 6.27 u. 6.50% $(NH_4)_2O$, 4.62 u. 4.76 CaO, 71.04 u. 71.02 MoO_3 (ber. 6.55, 4.71, 70.59). WESTPHAL.

Molybdän und Magnesium.

C. *Magnesiummolybdate.* b) $MgO,H_2O,8MoO_3,xH_2O$. *Saures Magnesiumtetramolybdat.* — So lies auf S. 1027 auf Z. 1 des Abschnitts C, b) und dann weiter:

α) *Mit 19 Mol. H_2O.* — Es folgt Abschnitt C, b) von S. 1027 mit folgenden Ergänzungen:

Zu S. 1027, Z. 2 von Abschnitt C, b). — Durch Umsetzung von äq. Mengen $MgSO_4$ und Ammoniumtetramolybdat. G. Wempe (*Beiträge zur Kenntnis der Molybdate, Dissert., München* [Technische Hochschule] **1911**, 65).

Zu S. 1027, Z. 11 von Abschnitt C, b). — Wird beim Erhitzen grün, dann schwarz, nach dem Erkalten graublau. Swl. in k., ll. in h. W. Die Lsg. gibt mit $K_4Fe(CN)_6$ rotbraune Färbung. Wempe.

Zu S. 1027, Schluß von Abschnitt C, b). — Gef. 2.59% MgO, 73.05 MoO_3, 23.39 H_2O (ber. 2.60, 74.32, 23.23). Sd. KOH entwickelt kein NH_3. Wempe.

β) *Mit 20 Mol. H_2O.* — Durch Titration von $MgMoO_4$-Lsg. mit der ber. Menge HCl. — Glasglänzende trikline Kristalle. Daneben scheidet sich ein amorphes Salz aus, wahrscheinlich das Trimolybdat. — Gef. 73.19% MoO_3, 24.44 H_2O (ber. 73.37, 24.08). Wempe (*Dissert.*, 64).

f) $MgMoO_4$. — Auf S. 1028 ist hinter der Formel gleich anzufügen:

α⁰) *Wasserfrei.* — Natürlich jedenfalls als *Belonesia.* — Farblose dünne Nädelchen. Tetragonal. a : c = 1 : 0.6605. Schwer schmelzbar. Unl. in HCl. A. u. E. Scacchi (*Atti Napoli* [II] 1, (1883, gedruckt 1886), Nr. 5; *Z. Kryst.* **14**, (1888) 523).

α) *Mit 5 Mol. H_2O.* — Zu S. 1028, Z. 3 von Abschnitt f, α). — 2. Man sättigt die Lsg. von Molybdänsäure mit $MgCO_3$ und dampft über 30° ein. Die Molybdänsäure darf kein NH_3 enthalten, weil sonst neben α) das Doppelsalz entsteht. G. Wyrouboff (*Bull. soc. franç. minér.* **12**, (1889) 71). — 3. Man engt [3ᵃ] ein Gemisch von 40 ccm 23.8%ig. $MgCl_2$-Lsg. und 252 ccm 14.3%ig. $Na_2O,2MoO_3$-Lsg. auf dem Wasserbade allmählich stark ein. Die dickfl. sirupöse schwach gelbliche Fl. gibt zuerst kleine farblose Kristalle von f, α), dann warzenförmige Aggregate von $3Na_2O,7MoO_3,20H_2O$ und schließlich aus der noch Mo enthaltenden Mutterlauge chlorhaltige kristallinische Prodd. F. Westphal (*Beiträge zur Kenntnis der molybdänsauren Salze, Dissert., Berlin* **1895**, 46). Man engt [3ᵇ] äq. Mengen von $MgCl_2$- und Natriummonomolybdat-Lsg. (181.2 ccm 27%ig. Natriummonomolybdat- und 80 ccm 28.8%ig. $MgCl_2$-Lsg.) auf dem Wasserbade zur Hälfte ein. Westphal (*Dissert.*, 53). — 4. Aus der Mutterlauge von β). Westphal (*Dissert.*, 53).

Zu S. 1028, Z. 6 v. u. im Abschnitt f, α). — Nach (3) und (4) prismatische 2 bis 3 mm große Kristalle. Westphal.

Zu S. 1028, Z. 3 v. u. im Abschnitt f, α). — Verliert bei 80° 3 Mol. H_2O. Westphal.

	Berechnet von Westphal	Berechnet von Wyrouboff	Wyrouboff nach (2)	Westphal Gefunden (3ᵃ)		(3ᵇ)		(4)
MgO	14.59	14.60	14.31	14.32	14.29	14.61	14.52	14.32
MoO_3	52.56		32.54	52.43	52.83	52.56	52.46	52.74
H_2O		32.85						

β) *Mit 7 Mol. H_2O.* — Zu S. 1028, Z. 2 von Abschnitt f, β). — 2. Aus der Mutterlauge von α). Westphal. — 3. An Stelle des erwarteten Tetramolybdats nach der allgemeinen Ullik'schen Methode [s. S. 906 oben]. Wempe (*Dissert.*, 64).

Zu S. 1028, Z. 4 von Abschnitt f, β). — Rhombisch. Isomorph mit $MgSO_4,7H_2O$. Wyrouboff. Strahlige Kristallnadeln. Westphal.

Zu S. 1028, Z. 4 v. u. im Abschnitt f, β). — Verliert bei 80° 5 Mol. H_2O. Westphal.

Zu S. 1028, Ende des vorletzten Absatzes:

		Westphal		Wempe	
		Gefunden			
	Berechnet	nach (2)		(3)	
MgO	12.90	12.79	12.96		
MoO_3	46.45	46.76	46.27	46.98	46.39

E. *Ammoniummagnesiummolybdate.* a) $(NH_4)_2O,MgO,2MoO_3,2H_2O$. — So lies auf S. 1029 im Abschnitt E. Dann folgt dieser Abschnitt und darauf:

b) *Mischkristalle von* $3(NH_4)_2O,7MoO_3$ *und* $3MgO,7MoO_3$. α) $3(NH_4)_2.7MoO_3$, $3MgO,7MoO_3,28H_2O$. — Man mischt Ammoniumparamolybdat-Lsg. mit einem Überschuß von $MgCl_2$-Lsg. (100 ccm einer 24%ig. Lsg. des ersteren und 25 ccm einer 97.5%ig. des letzteren). — Kristalle ähnlich β). — Gef. 5.34 u. 5.50% $(NH_4)_2O$, 4.30 u. 4.15 MgO, 72.22 u. 72.72 MoO_3 (ber. 5.58, 4.28, 72.10). Westphal (*Dissert.*, 35).

β) $5[3(NH_4)_2O,7MoO_3,8H_2O].3[3MgO,7MoO_3,14H_2O]$. — Durch Mischung äq. Mengen Ammoniumparamolybdat und $MgCl_2$ (457,3 ccm einer 27%ig. Lsg. des ersteren und 120 ccm einer 50%ig. des letzteren). — Prachtvoll ausgebildete große Kristalle. — Gef. 7.19 und 7.45% $(NH_4)_2O$, 3.25 und 3.46 MgO, 75.50 und 75.27 MoO_3 (ber. 7.30, 3.37, 75.51). Westphal (*Dissert.*, 34).

J. *Magnesiummolybdäntartrate.* — Gleich hier hinter lies auf S. 1030:

a) *Allgemeines.* — Gibt man zu Weinsäure allmählich steigende Mengen $MgMoO_4$, so wächst das Drehungsvermögen gleichmäßig für gleiche Teile von hinzugesetztem Molybdat, bis dessen Menge 1 Äq. beträgt. Es nimmt um 1/4 größere Abschnitte zu, wenn die gleichen Mengen von 1 bis 1 1/2 Äq. zugesetzt werden. Die Vergrößerung nimmt dann zwischen 1 1/2 und 2 Äq. an sich ab und erreicht bei 2 Äq. ihr Maximum. Bei weiterem Zusatz ändert sich das Drehungsvermögen nur noch wenig. D. Gernez (*Compt. rend.* **108**, 942; *C.-B.* **1889** II, 26).

b) $MgMoO_3,H_4C_4O_6,5H_2O$. — Nun folgt Abschnitt J. von S. 1030 mit folgender Ergänzung:

Zu S. 1030, Z. 3 von Abschnitt J. — $[\alpha]_D^{15} = +603^0$ (bezogen auf Weinsäure, c = 3.9112). Rosenheim u. Itzig.

Molybdän und Aluminium.

A. *Molybdänaluminium.* a) *Darstellung und Allgemeines.* — Zu S. 1031, Z. 2 von Abschnitt A. — In Kristallen sind isolierbar MoAl, $MoAl_3$ und $MoAl_7$, als Pulver Mo_4Al. $MoAl_2$ besteht aus $MoAl_3$ und MoAl. L. Guillet (*Bull. soc. d'encourag.* **101**, (1902) II, 232).

Zu S. 1031, Z. 2 v. o. im letzten Absatz. — Man schüttet auf fl. Al ein Gemenge von Mo_2O_3 mit Al-Feilspänen. Durch Verbrennung eines Teils des Al wird eine solche Hitze erzeugt, daß Mo_2O_3 reduziert und die beiden Metalle legiert werden. Moissan (*Bull. soc. chim.* [3] **15**, 1283; *J. B.* **1896**, 545). — Über die Nachteile der Verwendung der Oxyde gegenüber den Sulfiden und Chloriden vgl. Combes (*Compt. rend.* **122**, 1482; *J. B.* **1896**, 546), der aber keine Mo-Legierung dargestellt hat.

Zu S. 1031, Z. 6 im letzten Absatz. — Die Entflammungsgrenze hat ein Gemisch, das theoretisch zu $MoAl_6$ führt. Guillet.

Zu S. 1031, Z. 2 und 1 v. u. — O greift bei gewöhnlicher Temp. nicht an, mit Ausnahme von $MoAl_6$, das sich mit dünner Schicht von Al_2O_3 bedeckt. Bei höherer Temp. erhält man Al_2O_3,MoO_3 und nach dem Erkalten blaues Oxyd als Überzug. Am leichtesten oxydiert sich Mo_4Al. In der Kälte wirkt Cl nicht, bei 300° bilden sich schnell die Chloride. Sd. W. scheint nicht einzuwirken; gegen 350° bilden sich Oxyde von Mo und Al, welche die Kristalle

mit blauer Schicht und weißen Punkten überziehen. Säuren greifen langsam an; so k. konz. HNO_3, besonders MoAl und $MoAl_3$. Die anfangs braune Lsg. wird nach 3 Stunden rosa, beim Kochen farblos. Mit der Hälfte ihres Vol. W. verd. HNO_3 scheidet braunes kristallinisches MoO_2 ab. In verd. HCl hinterlassen viele Schmelzen kristallinische Rückstände, die wahrscheinlich aus mehreren Verbb. bestehen. Heiße HCl zers. $MoAl_3$ und $MoAl_4$ schnell. Guillet (*a. a. O.*, 233 u. 235).

b) *Bestimmte Verbindungen.* — In diesen Abschnitt auf S. 1032 sind bei den einzelnen Verbb. die folgenden Ergänzungen sinngemäß einzufügen:

α) $Mo_{20}Al$. — Enthält Al als Silicid. Guillet (*a. a. O.*, 232).

β) Mo_4Al. — Aus 2110 g MoO_3 und 890 g Al durch Al-Pulver. Al in Körnern gibt $MoAl_3$. Die Schmelze, die stahlgrauen Bruch hat, liefert mit verd. HCl ein sehr hartes Pulver von $D.^{20}$ 8.10 (ber. 7.73, wenn D. des Mo = 9.01 ist). Guillet (*a. a. O.*, 233).

γ) MoAl. — Aus Gemengen, die zu Mo_2Al, MoAl, $MoAl_2$ und $MoAl_3$ führen müßten, durch pulverförmiges Al. — Die aus den Höhlungen genommenen Kristalle sind geriefte, anscheinend quadratische sehr harte Prismen. $D.^{20}$ 5.34 (ber. 5.79). Guillet (*a. a. O.*, 234).

δ^{α}) $MoAl_3$. — Aus $MoAl_3$ bis $MoAl_4$ entsprechenden Gemengen, z. B. 1550 g MoO_3 und 1450 g Al. — Prächtige Lamellen aus dem König, der ein Haufwerk dieser Kristalle bildet. Ähnelt kristallographisch WAl_4 [S. 1433]. $D.^{20}$ 4.45 (ber. 4.18). Guillet.

ζ) $MoAl_7$. — Aus einem Gemenge, das zu $MoAl_6$ führen müßte. — In großen Drusen nadelförmige Kristalle. $D.^{20}$ 3.52 (ber. 3.37). Bedeckt sich an der Luft mit einer dünnen Al_2O_3-Schicht. Guillet.

β)		Guillet		ζ)		Guillet	
Mo	93.43	93.61	93.91	Mo	33.69	33.25	33.17
Al	6.57	5.87	5.52	Al	66.31	66.57	66.40
Mo_4Al	100.00	99.48	99.83	$MoAl_7$	100.00	99.82	99.57

C. *Ammoniumaluminiummolybdat.* $3(NH_4)_2O, Al_2O_3, 12MoO_3, xH_2O$. — Auf S. 1033 ist hinter dem ersten Absatz einzufügen:

c) *Mit 22 Mol. H_2O.* — Man setzt die Lsg. von $Al_2(SO_4)_3$ zu der von Ammoniumparamolybdat und verdunstet die klare Mischung über H_2SO_4. — Weiße glänzende Täfelchen. E. Marckwald (*Über die Molybdate des Co, Ni, Mn, Fe, Al und Cr, Dissert., Basel [Berlin]* **1895**, 85).

	Berechnet	Marckwald Gefunden	
$(NH_4)_2O$	6.55	6.41	6.50
Al_2O_3	4.29	4.75	4.53
MoO_3	72.54	72.39	72.52

Molybdän und Silicium.

A. *Molybdänsilicide.* — Gleich hier hinter füge auf S. 1035 ein. — a⁰) *Verschiedenes.* —

Zu S. 1035, Z. 1 von Abschnitt A. — Moissan (*Le Four él., Paris* **1897**, 226). Erhitzt man ein Gemenge aus 2 Mol. MoO_3, 1 Mol. SiC und 3 At. C (1% CaO und MgO als Flußmittel) 10 Minuten auf 1720°, so scheint eine Rk. zu beginnen. L. Baraduc-Muller (*Rev. Mét.* **7**, (1910) 748).

b) $MoSi_2$. — Zu S. 1035, Z. 3 von Abschnitt A, b), Ende von Darst. (1). — Die Hälfte des Al wird als Pulver angewendet. Man erhitzt im wagerechten Lichtbogen-Ofen 16 Min. mit 350 Amp. und 70 Volt. Die gepulverte Schmelze wird mehrere Tage mit häufig erneuerter verd. HNO_3 (1 : 1 Vol.) (zur Zers. von Eisenborid), der Rückstand mit verd. HFl behandelt, mit W., A. und Ae. gewaschen und getrocknet. Aus dem Prod. mit 62.4% Mo, 34,2 Si, 1.1 Fe, 2.3 B entfernt h. HFl etwas Si und sämtliches Fe. Der von Königswasser nicht angreifbare Rückstand ist l. in einem Gemisch von HNO_3 und HFl. O. P. Watts (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **9**, (1906) 106).

Zu S. 1035, Z. 2 des zweiten Absatzes von Abschnitt A, b). — Nach (1) [mit Fe und B verunreinigt] schwarze metallglänzende flache Kristalle. Watts.

Zu S. 1035, Z. 8 v. u. — Geschm. $NaNO_3$ zers. langsam, aber vollständig, geschm. Na_2CO_3 wirkt unter Erglühen. Sd. HNO_3, HFl und Königswasser reagieren nicht. Watts.

Zu S. 1035, Ende. — Zieht man von den oben genannten Zahlen Fe als $FeSi_2$ und B als Molybdänborid ab, so entspricht das Verhältnis Mo : Si nahezu der Formel $MoSi_2$. Watts.

B. Silicomolybdänsäure. $SiO_2,12MoO_3,xH_2O$. — Gleich hier hinter füge auf S. 1036, Z. 1 v. o. ein. — *Bzw. 12-Molybdänkieselsäure.* $H_8[Si(Mo_2O_7)_6],yH_2O$. — Ist achtbasisch. A. Miolati (*J. prakt. Chem.* [2] **77**, (1908) 450). Dies wird durch die Existenz der unl. Salze des Ag und Hg bewiesen. A. Rosenheim (*Z. Elektrochem.* **17**, (1911) 696). [Vgl. a. weiter unten, unter E.]

a) *Mit 26 Mol. H_2O. Bzw.* $2H_2O,SiO_2,12MoO_3,24H_2O$. — Zu S. 1036, Z. 2 v. o. — Kann in der Kälte bei Ggw. von $2BaO,SiO_2,12MoO_3,22H_2O$ [vgl. unter c)] existieren; entsteht isoliert selbst bei hoher Temp. schwer. H. Copaux (*Bull. soc. franç. minér.* **29**, (1906) 79).

Zu S. 1036 Z. 4 v. o. — Rhomboedrisch wie das Ba-Salz. Copaux.

c) *Mit 33 Mol. H_2O.* Bzw. $2H_2O,SiO_2,12MoO_3,31H_2O$. — Zu S. 1036, Z. 10 v. u. — Kristallisiert mit $2Li_2O,SiO_2,12MoO_3,29H_2O$ in wechselnden Verhältnissen in der Kälte oder bei 30° zusammen. Verdunstet man in der Kälte die Lsg. des Gemisches mit $2BaO,SiO_2,12MoO_3,22H_2O$, so erhält man isomorphe kristallinische Gemenge $x[2H_2O,SiO_2,12MoO_3,24H_2O],(100—x)[2BaO,SiO_2,12MoO_3,22H_2O]$, in denen x zwischen 8% und 50% liegt. Copaux.

E. Silicomolybdate. — Gleich hier hinter füge auf S. 1037 ein. — a) *Allgemeines.* — Während zahlreiche Silicowolframate sich von einer achtbasischen Säure herleiten, sind die meisten Salze der $H_8[Si(Mo_2O_7)_6]$ nur vier- oder dreibasisch, und nur die wl. Hg"- und Ag-Salze achtbasisch. Die Komplexität des Anions ist so schwach, daß bei den Verss. zur Darst. achtbasischer Salze die Hydroxyl-Jonen der Basen, noch bevor sich ein Salz bildet, das Anion zers. zu SiO_2 und Polymolybdaten. W. Asch (*Z. anorg. Chem.* **28**, (1901) 286); A. Rosenheim u. J. Pinsker (*Z. anorg. Chem.* **70**, (1911) 83). Auch durch Behandlung von β) mit Guanidiniumkarbonat in der Kälte kann kein achtbasisches Salz erhalten werden. Rosenheim u. Pinsker.

b) *Des Ammoniums und organischer Basen.* α) *Ammoniumsilicomolybdat.* — Siehe Verb. C. auf S. 1036.

β) *Guanidiniumsilicomolybdat.* $(CN_3H_5)_4H_8[Si(Mo_2O_7)_6],6H_2O$. — Man säuert eine Lsg. von 12 Mol. $(CN_3H_5)_2H_2MoO_4$ und 1 Mol. Na_2SiO_3 mit HCl stark an. Quantitative Ausbeute. — Tief gelbe Blättchen. Völlig analog der Verb. $(NH_4)_4H_4[Si(Mo_2O_7)_6],6H_2O$ von Parmentier [S. 1036]. Rosenheim u. Pinsker.

	Berechnet	Rosenheim u. Pinsker Gefunden	
N	7.63	7.43	7.97
MoO_3	78.39	77.61	77.87
SiO_2	2.72	2.90	2.66

c) *Andere Silicomolybdate.* — Nun schließt sich Abschnitt E. von S. 1037 bis 1040 mit folgenden Ergänzungen an:

1. *Kaliumsilicomolybdate.* b) $2K_2O,SiO_2,12MoO_3,xH_2O$. γ) *Mit 18 Mol.* H_2O. — Zu S. 1038, Z. 2 v. u. in diesem Abschnitt. — Gibt bei gewöhnlicher Temp. über BaO 16 Mol. H_2O ab (gef. 12.34%, ber. 12.5); bei 105° tritt dann kein weiterer Gew.-Verlust ein. Erhitzt man auf 105°, ohne vorher über BaO zu trocknen, so gehen 17 Mol. H_2O (gef. 13.27%, ber. 13.29) fort. H. Copaux (*Z. anorg. Chem.* **70**, (1911) 299).

Zu S. 1038, Ende von Abschnitt 1. — Gef. 14.08% H_2O (ber. 14.08). Copaux.

2. *Lithiumsilicomolybdat.* $2Li_2O,SiO_2,12MoO_3,29H_2O$. — Zu S. 1038, Z. 3 von Abschnitt E, 2. — [S. a. unter B, a) (S. 1527).] — Behält beim Erhitzen auf 105° 5 Mol. H_2O, nach vorherigem Trocknen in der Kälte über BaO 6 Mol. Copaux.

4. *Baryumsilicomolybdat.* β) $2BaO,SiO_2,12MoO_3,22H_2O$. — Zu S. 1039, Z. 4 von Abschnitt E, 4, β). — L. in dem vierfachen Gewicht von k. W. Gemenge der Lsgg. mit überschüssigem $2BaO,SiO_2,12WO_3,24H_2O$ geben beim Abdunsten zunächst Mischkristalle mit 10% bis 60% der Verb. 4, β), in denen $2BaO,SiO_2,12MoO_3$ 24 Mol. H_2O hat, dann solche mit mehr als 60% der Verb. 4, β), in denen die Einzelsalze die ursprüngliche Hydrationsstufe besitzen. H. Copaux (*Bull. soc. franç. minér.* **29**, (1906) 80).

γ) $2BaO,SiO_2,12MoO_3,24H_2O$. — Zu S. 1039, Z. 7 v. u. — [S. a. unter 4, β).]

Molybdän und Chrom.

B. *Ammoniumchromimolybdat.* $3(NH_4)_2O,Cr_2O_3,12MoO_3,xH_2O$. — So lies auf S. 1041 im Abschnitt B. und füge dann an. — α) *Mit 20 Mol.* H_2O. — [Nun folgt Abschnitt B. von S. 1041.] — Darauf ist einzufügen:

β) *Mit 26 Mol.* H_2O. — Man verdunstet das klare Gemisch der Lsgg. von Chromalaun und Ammoniumparamolybdat über H_2SO_4. — Rosarote quadratische Täfelchen. Marckwald (*Dissert.*, 87).

	Berechnet	Marckwald Gefunden	
$(NH_4)_2O$	6.23	6.34	6.14
Cr_2O_3	6.07	5.67	6.08
MoO_3	69.01	69.31	69.03

Molybdän und Wolfram.

Den letzten Abschnitt auf S. 1043 lies folgendermaßen:

A. *Molybdänwolfram.* — Man erhält eine an W reiche Legierung aluminothermisch wie bei Wolframchrom [S. 1445].

B. *Molybdändioxydwolframat.* — Es folgt der letzte Abschnitt von S. 1043.

C. *Caliumwolframmolybdat.* — Natürlich als *Powellit.* — Man erhitzt ein inniges Gemenge von 6 T. Na_2MoO_4, 1 T. Na_2WO_4, 3 T. $CaCl_2$ und 2 T. NaCl auf hohe Temp. — Milchweiße durchscheinende diamantglänzende quadratische bis 2 mm große Oktaeder. p{001}, $b^1/_2${111}, a^1{101}. a : c = 1 : 1.5449. Härte

etwa 4. D. 4.61. Im konvergenten Lichte doppelbrechend nach einer positiven Achse. L. Michel (*Bull. soc. franç. minér.* **17**, (1894) 613).

Powellit. — In den Seven Devils-Gruben, Idaho, mit schwarzbraunem Granat und silberhaltigem Bornit. — Gelbe, deutlich grünstichige, harzglänzende gerade Prismen mit quadratischer Basis. p{001}, $b^1/_2${111}, a^1{101}, m{110}. a : c = 1 : 1.5445. D. 4.526. W. H. Melville (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **41**, (1891) 138).

	Michel	Melville
CaO	26.41	25.55
WO_3	10.23	10.28
MoO_3	62.37	58.58
Anderes		5.06
	99.01	99.47

Anderes: 0.16 MgO, 1.65 Fe_2O_3, 3.25 SiO_2, außerdem Spuren von Al_2O_3 und CuO; S unbestimmt. Melville.

Gustav Haas, A. J. Kieser u. Th. Arendt.

URAN.

II. Vorkommen. A. *Allgemeines.* — Zu S. 1045, Z. 6 dieses Abschnitts. — Verhältnis zwischen U und Ra in aktiven Mineralien: 1.82×10^7 bis 3.74×10^7. E. Gleditsch (*Rad.* **8**, 256; *C.-B.* **1911** II, 1370; *Chem. Ztg.* **35**, (1911) 1181). Für das Verhältnis U : Ra ergibt sich für Pechblende und Thorianit nur eine Differenz von 3%, die möglicherweise innerhalb der Versuchsfehler liegt. In (aus Portugal stammendem) Autunit wurde weniger als die Hälfte des nach dem H-Gehalt zu erwartenden Ra gef. F. Soddy u. R. Pirret (*Phil. Mag.* [6] **20**, 345; *C.-B.* **1910** II, 869).

Zu S. 1045, Z. 8 dieses Abschnitts. — Uran spielt bei der Mineralfärbung (entgegen der Ansicht Weinschenk's) keine oder nur eine äußerst geringe Rolle. Herrmann (*Z. anorg. Chem.* **60**, (1908) 369; *C.-B.* **1909** I, 311).[a]

Zu S. 1045, Z. 11 dieses Abschnitts. — C. Schiffner (*Uranmineralien in Sachsen, Freiberg i. S.*). — Das Verhältnis Pb : U beträgt in verschiedenen Mineralien im Mittel 0.046. [Näheres im Original.] A. Holmes (*Proc. Roy. Soc.* [A] **85**, 248; *C.-B.* **1911** II, 784).

B. *Im Besonderen.* a) *Mineralien.* α) *Eigentliche Uranmineralien.* — In diesem Abschnitt (S. 1045 bis 1048) sind die dort gebrachten Angaben durch die folgenden zu ergänzen:

Autunit. Französischer Autunit. Gleditsch (*Compt. rend.* **148**, 1451; *Rad.* **6**, 165; *C.-B.* **1909** II, 336, 928).

Blomstrandit. Von Madagaskar (Ambolotara bei Betafo) mit 26.60% U_2O_3. A. Lacroix (*Bull. soc. franç. minér.* **33**, (1910) 321; *C.-B.* **1911** I, 680). Über ein uralisches Vorkommen von Blomstrandit (mit 3.24% UO_2) s. Hauser u. Herzfeld (*C.-B. Miner.* **1910**, 756; *C.-B.* **1911** I, 256).

Bröggerit. Dunkle Kristalle aus Borneo, Härte 5 bis 6, $D.^{16}$ 9.057, mit 41.19% UO_2, 40.91 UO_3, 8.50 PbO, 5.01 ThO_2, 1.56 Y_2O_3, 0.18 CaO, 0.76 SiO_2, 0.90 FeO, 0.52 H_2O und Spuren von Bi_2O_3, MgO und Cuprioxyd. G. Tschernik (*Bull. Acad. Pétersb.* **1909**, 1203; *C.-B.* **1910** I, 1287). Solcher mit 50.70 bzw. 49.30% UO_2 und 27.28 bzw. 28.38 UO_3 enthält auch PbO, ThO_2 und Ytererden. K. A. Hofmann u. W. Heidepriem (*Ber.* **34**, (1901) 914). Enthält etwa 78% U_3O_8. K. A. Hofmann u. F. Zerban (*Ber.* **36**, 3093; *C.-B.* **1903** II, 983).

Carnotit. Aus Montrose County, Col., mit 52.25, 54.89, 47.42, 52.28, 54.00% UO_3. Hillebrand u. Ransome (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **10**, (1900) 120) [auch bei F. W. Clarke (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **419**, (1910) 305)]. Aus Südaustralien mit 2.25% U_3O_8. T. Crook u. G. S. Blake (*Miner. Mag.* **15**, 271; *N. Jahrb. Miner.* **1911** I, 30; *C.-B.* **1911** I, 1244).

Cleveit. Im Mittel mit 70% U_3O_8. Hofmann u. Zerban.

Euxenit. Mit 4.37 bzw. 2.93% U_3O_8. K. A. Hofmann u. W. Prandtl (*Ber.* **34**, (1901) 1064). Mit 5 bis 12% U_3O_8. Hofmann u. Zerban. Aus dem Sätersdal (Süd-Norwegen) mit 5.95% UO_2. H. Lange (*Z. Naturw.* **82**, (1910) 7). Von Ambolotara bei Betafo (Madagaskar) mit 16.40% UO_2. Lacroix.

Fergusonit. Mit 1.5 bis 7% U_3O_8. Hofmann u. Zerban. Aus Madagaskar mit 6.15% UO_2. Pirani bei A. Lacroix (*Bull. soc. franç. minér.* **31**, (1908) 1121; *Z. Kryst.* **48**, (1911) 316). Von Morogoro mit 13.60% UO_2. P. Krusch (*Z. prakt. Geol.* **19**, 83; *C.-B.* **1911** I, 1319).

Mackintoshit. [S. a. bei Th [ds. Handb. VI, 73].] Zus. wahrscheinlich: $3SiO_2,UO_2$, $3ThO_2,2H_2O$. C. C. Hidden und W. F. Hillebrand (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **46**, 98; *J. B.* **1893**, 403). Aus Llano County, Texas, mit 22.40% UO_2. W. F. Hillebrand (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **113**) [auch bei F. W. Clarke (*a. a. O.*, 276)].

Pilbarit. Im Pilbarit (Formel: $PbO,UO_3,ThO_2,2SiO_2,2H_2O + 2H_2O$) von den Pilbaragoldfeldern, W.-A., 27.09% UO_3. E. S. Simpson (*Chem. N.* **102**, (1910) 283; *C.-B.* **1911** I, 344).

Rutherfordin. In Deutsch-Ostafrika. Marckwald (*Landw. Jahrb.* **38**, Erg.-Bd. V, 423; *Thiel-Festschrift, Berlin*; *C.-B.* **1909** II, 928).

Samarskit. Vom Devils Head Mountain bei Pikes Peak, Col., mit 4.02 bzw. 4.22% UO_2, eine veränderte Varietät mit 6.20% UO_3. W. F. Hillebrand (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **55**; *Proc. Colorado Scient. Soc.* **3**, (1888) 38; *Z. Kryst.* **19**, (1891) 638) [auch bei F. W. Clarke (*a. a. O.*, 300)]. Mit 4 bis 17% U_3O_8. Hofmann u. Zerban.

Thorianit. Aus Ceylon mit 12.33, 11.99% UO_3. G. S. Blake bei W. R. Dunstan (*Rep. Miner. Surv. Ceylon* **1904**; *Nat.* **69**, (1904) 510; *Z. Kryst.* **42**, (1907) 319). Über das Vorkommen in Ceylon s. a. Gleditsch (*Compt. rend.* **148**, 1451; *Rad.* **6**, 165; *C.-B.* **1909** II, 336, 928).

Thorit. Mit 0.46% UO_3. Blake bei Dunstan. Mit etwa 10% U_3O_8. Hofmann u. Zerban.

Thorogummit. Wahrscheinliche Zus.: $3SiO_2,UO_3,3ThO_2,6H_2O$. Hidden u. Hillebrand.

Uranpecherz. — In diesem Abschnitt ist auf S. 1048, Z. 2 v. o. hinter „369“ einzufügen: ; *Landw. Jahrb.* **38**, Erg.-Bd. V, 423; *Thiel-Festschrift, Berlin*; *C.-B.* **1909** II, 928. — Ferner ist der Abschnitt durch die folgenden Angaben zu ergänzen. — Über Pechblende von Joachimstal s. Gleditsch. Uranpecherz von Lunkwengule im Ulugurugebirge (Bezirk Morogoro, Ostafrika), mit 89.47% U_3O_8. Krusch. — Betrag der Wärmeentwicklung der Pechblende: H. H. Poole (*Phil. Mag.* [6] **21**, 58; *C.-B.* **1911** I, 681).

Uranylsilikat. In Deutsch-Ostafrika. Marckwald.

β) *Mineralien, in denen Uran als akzessorischer Begleiter vorkommt.* — Dieser Abschnitt auf S. 1048 ist durch die folgenden Angaben zu ergänzen. — *Aeschynit.* Mit etwa 0.31% U_3O_8. Hofmann u. Zerban. — *Delorenzit.* Mit 9.87% UO_2. Zambonini (*Z. Kryst.* **45**, 76; *C.-B.* **1908** II, 344). [Näheres s. in ds. Bd., S. 1202.] — *Flußspat.* 2.03% UO_2 in dem Anteil eines roten grönländischen Flußspats, der spez. schwerer als 3.19 ist. H. Lange (*Z. Naturw.* **82**, (1910) 23). — *Monazitsand.* Mit etwa 0.9% U_3O_8. Hofmann u. Zerban. — *Orangit.* Mit etwa 1% U_3O_8. Hofmann u. Zerban. — *Orthit.* Spuren von U in zwei Varietäten des Minerals. Tschernik (*Verh. kais. russ. miner. Ges.* **45**, 285; *Z. Kryst.* **47**, 292; *C.-B.* **1910** I, 1175). — *Risörit.* Mit 0.1% Uran. Hauser (*Z. anorg. Chem.* **60**, (1908) 230; *C.-B.* **1909** I, 397). — *Xenotim.* Mit 0.5 bis 2.5% U_3O_8. Hofmann u. Zerban. Aus den Goldwäschen von Brindletown (Nord-Carolina) mit 4.13% UO_2 (grün, $D.^{24\cdot2}$ 4.68) bzw. 1.73 (braun, $D.^{24\cdot4}$ 4.46). L. G. Eakins bei F. W. Clarke (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **419**, (1910) 302). — Ein dem Euxenit in gewisser Beziehung ähnliches schwarzes Mineral, D. 4.975, aus der Provinz Batum enthält 11.11% UO_2. G. P. Tschernik (*Annuaire Géol. Min. Rußl.* **5**, (1902) 196; *Z. Kryst.* **39**, (1904) 625). — [Über U in Yttrotantalit, Fergusonit, Wöhlerit, Euxenit, Aeschynit, Samarskit s. Abschnitt α) und bei Nb [ds. Handb. VI.]

b) *Gesteine, Bodenarten; auf der Sonne.* — Zu S. 1048, Z. 10 v. u. — Uran und Geologie: Joly (*Nat.* **78**, (1908) 456; *Naturw. Rundsch.* **23**, (1908) 631; *C.-B.* **1909** I, 398).

III. Darstellung und Reinigung. — Gleich hier hinter ist auf S. 1048, Z. 5 v. u. einzufügen. — a°) *Verarbeitung natürlicher Verbindungen.* — Carnotit wird nach Poulot u. Volleque in H_2SO_4 gelöst und die Lsg. mit Na_2CO_3 gefällt; nach Poulot mit NaCl geröstet, worauf beim Laugen mit W. $Na_2O,3UO_3$ zurückbleibt, das in Säuren gelöst, durch überschüssiges Na_2CO_3 in $Na_4(UO_2)(CO_3)_3$ übergeführt und durch NaOH als Natriumuranat gefällt wird; nach Dolores Refining Co. in h. Na_2CO_3-Lsg. gelöst und aus der Lsg. von $Na_4(UO_2)(CO_3)_3$ durch NaOH gelbes $Na_2O,3UO_3$ gefällt; nach Fleck u. Haldane mit h. 15 bis 20%ig. H_2SO_4 behandelt und die neutrale Lsg. mit gepulvertem Kalkstein gekocht. J. H. Haynes (*Mines Min.* **30**, (1909) 139).

a) *Aus UCl_4 oder aus Verbb. von UCl_4 mit Alkalichloriden.* — Zu S. 1049, Z. 17 v. o., Ende von Darst. (2). — Das Verf. ist nicht praktischer als (1). Der Durchführung der beiden Verff. ist die große Hygroskopizität des UCl_4 am meisten hinderlich. J. Aloy (*Recherches sur l'Uranium et ses composés, Thèse* **21**, *Paris* **1901**, 14).

Zu S. 1049, Z. 5 v. u. im ersten Absatz. — Man kann auch K_2UCl_6 oder Li_2UCl_6 benutzen und die Dimensionen des Apparates herabsetzen. Z. B. bringt man abwechselnde Lagen von K_2UCl_6 und K in einen durch einen Schraubendeckel verschließbaren Zylinder aus weichem Eisen von 3 cm [mm?] Wandstärke und 2.5 cm innerem Durchmesser. Erhitzt man durch Holzkohlenfeuer, so entwickelt die Rk. so viel Wärme, daß die Röhre rotglühend wird. Die mit A., Eiswasser, A. und Ae. erschöpfte M. ist ein Pulver, das ein wenig Oxyd und Spuren von Alkalimetall einschließt. Aloy.

Zu S. 1049, Ende des ersten Absatzes. — Man kann auch mit schwächeren Strömen unter äußerer Erhitzung arbeiten. Z. B. elektrolysiert man geschm. K_2UCl_6 in H-Atm. mit 12 bis 15 Amp. bei 8 bis 10 Volt. Das U legiert sich mit dem Metall der Elektroden, besonders mit Fe, Al, Cd und Platin. Aloy (*Thèse*, 14). — δ. Die direkte Lsg. der Salze in verschiedenen stromleitenden organischen Fll. (z. B. Aceton), in denen sie ohne Zers. oder Oxydation reichlich unter Auftreten schöner Färbungen l. sind, gibt bei der Elektrolyse dauerhafte Überzüge auf Pt, Ni usw. Wolfram-Lampen-A.-G. (*D. R.-P.* 237014 (1910); *C.-B.* **1911** II, 410).

b) *Aus Uranoxyden, besonders U_3O_8.* — Zu S. 1049, Z. 4 v. u. [Darst. (1, δ)]. — Man nehme 150 Amp. und 50 bis 60 Volt. Aus einem sehr stark zusammengepreßten Gemenge von 100 g U_3O_8 und 10 g Zuckerkohle durch 150 Amp. in 10 bis 15 Min. etwa 25 g U, aus 200 g Gemenge durch 200 Amp. 50 g Metall. Dieses ist im allgemeinen 94- bis 96%ig. Der Gehalt an C steigt mit der Dauer der Operation. Aloy (*Thèse*, 10). — ε) Die Einw. von Retorten-Kohle auf UO_2 findet bei 1480° bzw. 1500° statt. Die mittlere Portion des Prod. wird dabei viel dunkler und backt fest zusammen; sie effervesziert lebhaft beim Erwärmen (unter Entwicklung von Kohlenwasserstoffgeruch) und wird durch sd. W. langsam zers. Die Ggw. von Metall wurde nur schwer durch mkr. Prüfung nachgewiesen. Ein Überschuß von Kohle verändert die Reduktions-Temp. anscheinend nur wenig, vermindert dagegen die Menge des entwickelten Gases. H. C. Greenwood (*J. Chem. Soc.* **93**, (1908) 1492).

Zu S. 1049, Anfang von Z. 3 v. u. [Darst. (2)]. — Gibt man ein Gemenge von überschüssigem U_3O_8 und pulvrigem Mg in Porzellanschiffchen in ein Glasrohr und erhitzt in H-Atm. allmählich, so tritt bei Rotglut äußerst heftige Rk. unter teilweisem Fortschleudern der M. und tiefem Angriff der Schiffchen ein. Nach Erkalten in H hinterbleibt ein Gemenge von U, MgO und überschüssigem UO_2. Das U läßt sich weder durch Schmelzen noch durch chemische Agentien von seiner Gangart trennen. Dasselbe gilt für die Reduktion mit Al [vgl. a. bei U und Al], wenn man ein gut getrocknetes Gemenge von überschüssigem U_3O_8 und sehr feinem Al-Pulver in einem Porzellantiegel hoch aufhäuft, mit etwas U_3O_8 bedeckt und den Tiegel nach und nach erhitzt. Bei heller Rotglut erfolgt lebhafte Rk., aber ohne Fortschleudern, unter so starker Erhöhung der Temp., daß ein Teil der M. schm. Aloy (*Thèse*, 11). Entzündet man einen Al-Draht, der in einem Gemenge von Al_2O_3 und Al-Pulver liegt, so erfolgt kein Umherschleudern wie bei Anwendung des Gemenges von Mg und BaO_2, aber auch kein Schmelzen. Aloy (*Thèse*, 12).

Zu S. 1049, Z. 1 v. u. — Das UO_2 wird aus UO_3,H_2O durch H bei möglichst niedriger Temp. reduziert. Man mengt 100 g mit 10 g Al-Pulver und schichtet ziemlich hoch auf. Nach dem Erkalten unter einer sehr harten Kruste von geschm. Al_2O_3 und überschüssigem UO_2 etwa 20 g U. Aus 200 bis 250 g M. 30 bis 35 g. Bei größeren Mengen führt man die Rk. am besten mit einer kleineren aus und setzt den Rest in kleinen Anteilen zu. Die Menge des Al kann dann kleiner sein als 4 At. auf 3 Mol. UO_2, am besten 90% UO_2 und 10% Al. Aloy (*Thèse*, 11).

Zu S. 1050, Z. 3 v. o. — Wegen der Heftigkeit der Rk. kann man nicht mehr als 50 g Masse anwenden. Aloy (*Thèse*, 13). — Ein inniges Gemisch von reinem Fe_2O_3 mit 10% Uranioxyd wurde mit Al-Feilspänen (mehr als zur völligen Reduktion der beiden Oxyde erforderlich) völlig trocken durch BaO_2 und Al in Rk. gebracht, und dabei unter einer Schlackenschicht, die U enthielt, eine kompakte Metallmasse erhalten, die aus 97.48% Fe und 2.39% Si (aus der Tiegelmasse) bestand. F. Giolitti u. G. Tavanti (*Gazz. chim. ital.* **38** II, 239; *C.-B.* **1908** II, 1335). — 3. UO_3 wird durch Ca-Dampf in der Leere

(im Eisenschiff) sehr glatt reduziert. [Apparat s. bei Ti (S. 1207).] Man behandelt mit verd. HNO_3 (die aber auch U leicht angreift), saugt ab, wäscht tüchtig mit W., später mit A. und trocknet bei 90° bis 100°, oder behandelt mit NH_4Cl-Lsg. (wodurch eine Spur CaO nicht entfernt wird), dann wie vor und trocknet im Vakuumexsikkator über H_2SO_4. A. Burger (*Reduktion durch Ca, Dissert., Basel* **1907**, 19). — 4. Aus den Oxyden durch ein Gemenge von Carbid (CaC_2) und Silicid (Ferrosilicium). El. Furnaces & Smelters Ltd. (*Franz. P.* 427537 (1911); *Rev. Mét.* **8**, (1911) *Extr.*, 876).

IV. Physikalische Eigenschaften. — Zu S. 1050, Z. 5 von Abschnitt IV. — Nach (2) unter III, b) durch Mg schwarzes Pulver. Aloy (*Thèse*, 11). Aluminothermisch aus UO_2 nach (2) unter III, b) geschm. M. mit glänzendem Bruch, wenig hämmerbar, mit dem Stahl ritzbar. D. unter und nahe an 16.5. Aloy (*Thèse*, 12).

Zu S. 1051, Z. 4 v. o. — Magnetische Eigenschaften des U-Ions: Pascal (*Compt. rend.* **147**, 742; *C.-B.* **1908** II, 1911). — Analogie zwischen der U- und Th-Reihe in bezug auf die radioaktive Strahlung: O. Hahn u. L. Meitner (*Physikal. Z.* **11**, 493; *C.-B.* **1910** II, 284).

V. Chemisches Verhalten. a) *Verhalten an der Luft, beim Erhitzen und gegen Sauerstoff.* — Zu S. 1051, Z. 6 des zweiten Absatzes. — Das schwarze Pulver (nach (2) unter III, b)) verändert sich an feuchter Luft. Aloy (*Thèse*, 11). Das geschm. (aluminothermisch aus UO_2 nach (2) unter III, b)) verändert sich wenig an trockner Luft, wird an feuchter oberflächlich schnell matt. Aloy (*Thèse*, 12).

Zu S. 1051, Z. 3 v. u. im Abschnitt V, a). — Das nach (3) unter III, b) dargestellte verbrennt beim Trocknen unter 85°, wenn es mit NH_4Cl-Lsg., nicht, wenn es mit verd. HNO_3 gereinigt ist. Burger.

c) *Gegen Stickstoff und Stickstoffverbindungen.* — Zu S. 1051, Z. 3 v. u. — U wirkt katalytisch auf die B. von NH_3 aus N und H (zweckmäßig unter hohem Druck), in Form von Metall, Legierung oder Nitrid; die Wirkung ist schon unterhalb 500° erheblich. F. Haber (*D. R.-P.* 229126 (1909); *C.-B.* **1911** I, 49).

e) *Gegen Halogene.* — Zu S. 1052, Z. 6 v. o. — Fl wirkt überaus heftig auf metallisches U ein, zunächst unter B. einer schwarzen aufgeblähten M., dann von weißgrünen Prodd., der Hauptsache nach wohl UFl_4, die daneben noch O bzw. Oxyfluoride enthalten. UFl_6 [s. S. 1549] tritt nur in sehr geringen Mengen auf. Ruff mit Heinzelmann (*Ber.* **42**, 492; *C.-B.* **1909** I, 733).

Zu S. 1052, Ende von Abschnitt e). — Elektrolyt-U [nach (4) unter III, a) (S. 1532)] wird durch J leicht angegriffen. Aloy (*Thèse*, 15).

g) *Gegen Alkalien und Salze.* — Zu S. 1052, Z. 13 v. u. — Gibt mit Kaliumpersulfat-Lsg. ziemlich schnelle Rk. unter Gas-Entw. Ebenso mit Ammoniumpersulfat, doch ist hier die Rk. langsamer. Levi, Migliorini u. Ercolini (*Gazz. chim. ital.* **38** I, 583; *C.-B.* **1908** II, 482).

h) *Verschiedenes.* — Absatz 5 auf S. 1052 lies wie folgt:

Peptisation des koagulierten Kolloids von U und Verw. des Prod. zu Glühfäden und Geschossen wie bei W [S. 1401]. Über ein neues Verfahren zur Überführung in den kolloiden Zustand vgl. bei Ti [S. 1210].

i) *Analysen.* — Zu S. 1052, Ende. — Zus. des nach (3) unter III, b) erhaltenen nach Burger:

U		98.7	98.6	99.0	99.4
Ca	Spur	0.09	Spur	0	0
Fe	1.44	0.93		0.8	

In dem aluminothermisch aus UO_2 erhaltenen gef. 98.0 (96.3)% U, 0.8 (1.3) Al, 1.2 (2.4) Rückstand (fast ausschließlich UO_2). Aloy (*Thèse*, 13). — Bei Bestrahlung von käuf-

lichem metallischen U mit Kathodenstrahlen wurde die Entw. beträchtlicher Mengen von N beobachtet. Es erwies sich, daß das U 13% U_3N_4 und 1.25% C enthielt. W. P. Jorissen u. A. P. H. Trivelli (*Chem. Weekbl.* **8**, 59; *C.-B.* **1911** I, 463).

VI. Atomgewicht, Wertigkeit und Charakter. A. *Atomgewicht.* — Zu S. 1053, Z. 6 v. u. im zweiten Absatz. — Durch Best. des N im $(UO_2)(NO_3)_2,3H_2O$ und des Verhältnisses zu UO_2. Aloy (*Thèse*, 43).

Zu S. 1053, letzte Zeile des zweiten Absatzes. — Vgl. ferner: Czapki (*Z. anal. Chem.* **43**, (1904) 200).

C. *Charakter.* — Zu S. 1053, Z. 6 v. u. — Analogie der Verbindungsformen mit der anderer Elemente (Cr, S, P, Sb, Br): Oechsner de Coninck (*Bull. Acad. Belg.* **1909**, 175; *C.-B.* **1909** I, 1970).

Uran und seine Verbindungen im allgemeinen.

I. Optische Eigenschaften des Urans und seiner Verbindungen. — Auf S. 1054 schalte vor Z. 4 dieses Abschnitts ein:

A. *Spektrum.* — Die Struktur ist eine Funktion der Intensität der Lichtquelle. F. G. Nutting (*Astrophys. J.* **23**, 64; *Sc. Abstr.* [A] **9**, (1906) 200). — Der rote bis grüne Bezirk des *Bogenspektrums* zeigt bei Verwendung von metallischem U sowie von Uranylsalzen ein verwaschenes aus zahlreichen meist feinen Linien und einem kontinuierlichen Spektrum bestehendes Band, dessen Auflösung nur mit einem großen Gitter gelingt. Am klarsten erscheint das U-Linienspektrum bei Verwendung von $(UO_2)Cl_2$. So werden als intensivste Linien gef.: $\lambda = 6449.38$, 5915.63, 5528.04 (i = 10) 5758.31 (i = 9), 6395.66, 6017.67, 5493.13 (i = 8), 5976.48 (i = 7) [andere im Original]. J. M. Eder u. E. Valenta (*Ber. Wien. Akad.* [IIa] **119**, (1910) 77). Messungen im ultravioletten Bogenspektrum zwischen $\lambda = 3900$ bis 4000 annähernd von Lockyer (*Proc. Roy. Soc.* **27**, (1881) 280; *Phil. Trans.* **178**, (1881) 561), zwischen $\lambda = 2263$ bis 4695 genau von Exner u. Haschek (*Wellenlängentabellen*). — Hieran schließt sich Z. 1 bis 8 des zweiten Absatzes auf S. 1054 an; dann folgt: — U_2O_3 gibt ein glattes kontinuierliches Spektrum mit undeutlichen Maxima bei 2.8 μ und 3.4 μ. Coblentz (*Bull. Bur. Stand.* **5**, (1908) 173).

Zu S. 1054, Z. 8 des zweiten Absatzes. — Die charakteristischsten *Absorptions*-Banden zeigen einige Uranosalze in verschiedenen Lösungsmitteln, W., Alkoholen, Aceton, Glycerin. Die Ggw. von freier HNO_3 bei $(UO_2)(NO_3)_2$, die von H_2SO_4 bei $(UO_2)SO_4$, von Essigsäure bei $(UO_2)(C_2H_3O_2)_2$ oder von HCl, $CaCl_2$ oder $AlCl_3$ bei $(UO_2)Cl_2$ läßt die Uranylbanden intensiver und enger werden. Auch bewirken alle Reagenzien, außer HNO_3, daß die Uranylbanden gegen Rot verschoben werden; HNO_3 verschiebt stark nach Violett. Ähnlich werden die Uranobanden beeinflußt. Bei Umwandlung von $(UO_2)(NO_3)_2$ in $(UO_2)SO_4$ verschieben sich die Uranylbanden ganz allmählich in die Sulfatstellung; weiterer H_2SO_4-Zusatz verschiebt die Banden noch weiter. $(UO_2)(NO_3)_2$ zeigt in W. keine, in HNO_3 eine starke Verschiebung. Die $(UO_2)(C_2H_3O_2)_2$- und $(UO_2)SO_4$-Banden werden bei Temp.-Erhöhung nur schwach verschoben. [Näheres siehe im Original.] H. C. Jones u. W. W. Strong (*Am. Chem. J.* **45**, 1, 113; *C.-B.* **1911** I, 1030; *Phil. Mag.* [6] **19**, 566; *C.-B.* **1911** I, 2067). Absorptionsbanden von verschiedenen Uranylsalzen in demselben Lösungsmittel oder von denselben Salzen in verschiedenen Lösungsmitteln haben oft verschiedene Wellenlängen, eine Erscheinung, die bei Uranosalzen noch ausgeprägter ist. [Über die Art der Änderung und Einzelheiten vgl. das Original.] W. W. Strong (*Physikal. Z.* **11**, 668; *C.-B.* **1910** II, 868).

Zu S. 1054, Z. 11 des zweiten Absatzes. — Vgl. a. Oeffinger (*Üb. d. Lichtabsorptionen der Uranylsalze, Dissert., Tübingen* **1866**), zitiert nach Dittrich (*Z. physik. Chem.* **29**, (1899) 464).

Auf S. 1054 schalte im zweiten Absatz, Z. 11 v. u., vor „Die U^{VI}-Verbb." ein:

B. *Phosphoreszenz.* — Nun folgt der Text von S. 1054, Z. 7. v. u. im zweiten Absatz bis zu dessen Schluß mit den folgenden Ergänzungen. — Zu S. 1054, Z. 8 v. u. im zweiten Absatz. — Bei Uranylacetaten, -tartraten und -oxalaten dauert die Phosphoreszenz bei niederer Temp. merklich länger als bei gewöhnlicher Temp. Bei —193° bleiben einige dieser Salze selbst dann noch einige Sekunden leuchtend, wenn man sie aus dem Phosphoro-

skop herausnimmt. $(UO_2)Cl_2$ und Autunit phosphoreszieren bei der Temp. des fl. N ein wenig dauernder als bei gewöhnlicher Temp. Dagegen zeigen Sulfate (einfache und doppelte) und $(UO_2)(NO_3)_2$ keine Änderung der Emissionsdauer. Die Sulfate sind vielleicht bei niederer Temp. sehr wenig leuchtender, das Nitrat aber erleidet bis -190^0 keinerlei Änderung in der Dauer oder Intensität des emittierten Lichtes. J. Becquerel (*Compt. rend.* **152**, 511; *C.-B.* **1911 I**, 1347).

Zu S. 1054, Z. 6 v. u. im zweiten Absatz. — Phosphoreszenz der Uranylsalze bei sehr tiefen Temperaturen: H. u. J. Becquerel u. H. Kamerlingh Onnes (*Compt. rend.* **150**, 647; *C.-B.* **1910 I**, 1866).

Zu Z. 1054, auf der letzten Zeile des zweiten Absatzes. — Pechblende wirkt auf die Phosphoreszenz von gewöhnlicher nicht geglühter Kalkphosphormischung mit Bi- und Tl-Zusatz vernichtend. L. Vanino u. E. Zumbusch (*J. prakt. Chem.* [2] **82**, 193; *C.-B.* **1910 II**, 1117). — Uransalze leuchten beim Schütteln oder Stoßen im Dunkeln auf. Eine Explosion oder Entw. von Gas in W. war nie zu bemerken. Siemssen (*Chem. Ztg.* **36**, (1912) 423).

Auf S. 1054 füge vor dem dritten Absatz v. o. ein:

C. *Einwirkung von Licht.* — Die Uranylsalze sind lichtempfindlich, die mit organischen Säuren mehr als die mit anorganischen Säuren; mit am meisten Oxalat und Tartrat. C. Dittrich (*Z. physik. Chem.* **29**, (1899) 461). Uranylacetat entwickelt im Sonnenlicht ein wenig Gas; das Potential π_H in einer Lsg., die 0.5 Mol. $(UO_2)(NO_3)_2$ und 0.5 Mol. $NaC_2H_3O_2$ und eine Platinelektrode enthält, beträgt im Dunkeln $+0.785$ Volt, im Sonnenlicht $+0.25$ bis 0.30 Volt. Das entwickelte Gas besteht hauptsächlich aus H (nicht aus O, entgegen der Annahme von Euler u. a.). Auch eine Urano-Uranyl-Sulfat-Lsg. zeigt bei Belichtung einen Potentialabfall (um etwa 0.1 Volt). Die Potentiale ändern sich bei geometrischer Änderung der Lichtstärke etwa arithmetisch. Die Urano-Uranyl-Sulfat-Elektrode gibt einen guten Helligkeitsmesser. Eine rein molare $(UO_2)(NO_3)_2$-Lsg. hat ein höheres Potential als die Acetat-Lsg.; das Licht drückt das Potential stark herab. Die Potentialfälle haben ihren Hauptgrund in den Umsetzungen der U-Verbb., nicht in der H-Entw. Die Lichtpotentiale des Uranoxalats sind weniger interessant, weil die Änderungen nur klein sind. E. Baur (*Z. physik. Chem.* **63**, 683; *C.-B.* **1908 II**, 1447). Die Potentiale der Urano-Uranylsulfat-Lsgg. zeigen im Dunkeln völlige Abhängigkeit von der Formel $\pi = \varepsilon + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[UO_2^{\cdot\cdot}][H^{\cdot}]^4}{[U^{\cdot\cdot\cdot\cdot}]}$, wo ε der Wert des elektrolytischen Potentials der Urano-Uranyl-Elektrode ist (es ist um 0.404 positiver als die Normalwasserstoffelektrode). Alle Elektroden (platiniert, blank, Netzelektrode) hatten übereinstimmende Potentiale. [Zahlen im Original.] Im Licht [Versuchsanordnung und Einzelheiten im Original] verschiebt sich das Potential nach der negativen Seite (im allgemeinen nur an blanken Elektroden meßbar). Lichtstärke und Potentialverschiebung stehen in angenähert logarithmischem Verhältnis zueinander. Bei Lsgg. verschiedener Zus. nehmen die Höchstpotentiale mit der Uranyl-Konz. zu, während das Abklingen sich verlangsamt. Die Anfangsgeschwindigkeit der Anklingung ist der Lichtstärke proportional. Die Anklingungsgeschwindigkeit ist im allgemeinen von den äußeren Umständen unabhängig, dagegen abhängig von Zus., Konz. und Temp. (abnehmend mit zunehmender Temp. und Konz., zunehmend mit abnehmender H_2SO_4-Konz.) [Über den Einfluß von A.-Zusatz vgl. das Original.] Beim Uranosulfat ist (infolge seiner elektrolytischen Dissoziation) das Absorptionsverhältnis abhängig von der Konz. Die größte photochemische Wrkg. liegt im Blau und Violett bei den Wellenlängen 484 bis 423. N. Titlestad (*Z. physik. Chem.* **72**, 257; *C.-B.* **1910 II**, 11). Hierzu s. die Bemerkungen von E. Baur (*Z. physik. Chem.* **72**, 323; *C.-B.* **1910 II**, 12.) Reine Urano-Lsgg. geben keinen lichtelektrischen Effekt, dagegen Uranyl-Lsgg. Im Dunkeln eingestellte Elektroden liefern beim Einbringen in eine belichtete Lsg. keinen Potentialhub. Im Licht tritt eine Aufladung der Elektroden ein. A. Samsonoff (*Z. wiss. Phot.* **9**, 12; *C.-B.* **1910 II**, 1021). — Eine Lsg. von Oxalsäure und Uranylsalz (Acetat oder Nitrat) zers. sich unter dem Einfluß der im Sonnenlicht enthaltenen ultravioletten Strahlen. Die Lsg. wird als chemisches Photometer empfohlen. [Über die auftretenden Rkk. vgl. das Original.] R. F. Bacon (*The Philippine J. of Science* **5**, (1910) 281; *C.-B.* **1911 I**, 620). — Uransalze wirken als Lichtkatalysatoren, indem sie die Einw. von ultravioletten Strahlen auf verschiedene Körper erhöhen oder vermindern. [Einzelheiten im Original.] D. Berthelot u. H. Gaudechon (*Compt. rend.* **152**, 262; *C.-B.* **1911 I**, 873). — Belichtung ungesättigter Ketone in Ggw. von Uranylsalzen: P. Praetorius u. F. Korn (*Ber.* **43**, 2744; *C.-B.* **1910 II**, 1610).

Zu S. 1054, Z. 5 v. o. im dritten Absatz. — B. von symmetrischen Ketonen aus Fettsäuren durch Einw. von rotem und grünem Uranoxyd: Senderens (*Compt. rend.* **149**, 213; *C.-B.*

1909 II, 1211). Über die chemischen Umwandlungen von Verbb. im Sonnenlichte bei Ggw. von Uranyl-Verbb. (Sulfat, Acetat, Nitrat usw. oder einer Lsg. von Uranoxyd): Neuberg (*Biochem. Z.* **13**, 305; *C.-B.* **1908** II, 1485). — Durch Eintragen der Massen in Fluorescein-Uranylnitrat-Lsg. wird der Leuchteffekt der Bologneser Leuchtsteine nicht beeinflußt. L. Vanino u. E. Zumbusch (*J. prakt. Chem.* [2] **82**, 193; *C.-B.* **1910** II, 1117).

II. Physiologisches Verhalten des Urans und seiner Verbindungen. — Zu S. 1054, Z. 12 v. u. — Pharmakologische Wrkg. von Uran: D. E. Jackson u. F. C. Mann (*Am. J. Physiol.* **26**, 381; *C.-B.* **1910** II, 1234).

Auf S. 1054 ist vor dem letzten Absatz einzufügen:

II^a. Elektrolyse. — Bei der Elektrolyse von salzsauren, salpetersauren, schwefelsauren oder fettsauren Uranylsalzen wird Uran stets an der Kathode als gelbes Uranylhydroxyd oder als violettes Uranouranihydroxyd abgeschieden. C. Dittrich (*Die Uranylsalze vom physik.-chem. Standpunkt aus betrachtet, Dissert., Leipzig* **1899**, 69).

III. Verwendung des Urans und seiner Verbindungen. a) *In der Beleuchtungstechnik.* — Zu S. 1055, Z. 2 v. o. — Vgl. hierzu auch bei metallischem U; V, h) [S. 1533]. — Verf. zur Herstellung von Glühfäden aus Uran: E. Ruhstrat (*D. R.-P.* 238380 (1910); *C.-B.* **1911** II, 1082).

e) *Verschiedenes.* — Zu S. 1055, letzte Zeile des ersten Absatzes. — Als Katalysator zur Darst. des NH_3 aus N und H. [S. a. bei metallischem U; V, c), (S. 1533).] Haber (*Z. Elektrochem.* **16**, 244; *Chem. Ztg.* **34**, 345; *C.-B.* **1910** I, 1559).

IV. Analytisches. A. *Verwendung in der Analyse.* — Zu S. 1055, letzte Zeile des zweiten Absatzes. — U-Salze als Phenol-Reagenzien: Orlow (*Pharmazeft. J.* **41**, 267; *Z. Unters. Nahr.-Genußm.* **6**, (1903) 417; *Z. anal. Chem.* **43**, (1904) 55).

B. *Nachweis.* a) *Im Gang der qualitativen Analyse.* — Zu S. 1056, letzte Zeile des zweiten Absatzes. — Neue Unterscheidungs-Rkk. von Cd-Salzen. Lemerire (*Ann. chim. anal. appl.* **14**, 6; *C.-B.* **1909** I, 2017).

b) *Reaktionen.* — Zu S. 1056, Z. 9 v. u. — Uransalze geben selbst in sehr verd. Lsg. mit einer Lsg. von käuflichem Äthylendiamin ein hellgelbes kristallinisches Salz, das sich im Überschuß des Fällungsmittels wieder auflöst. J. A. Siemssen (*Chem. Ztg.* **35**, 139; *C.-B.* **1911** I, 757).

Zu S. 1056, Z. 8 v. u. — Uranylsalze geben mit Dioxymaleinsäure braune Färbungen. Fenton (*Proc. Chem. Soc.* **24**, 133; *C.-B.* **1908** II, 497).

e) *Qualitative Scheidung von andern Verbb.* — Zu S. 1057, letzte Zeile des zweiten Absatzes. — Von den übrigen Metallbasen. Pozzi-Escot (*Bull. soc. chim. Belg.* **22**, 327; *C.-B.* **1908** II, 1125).

C. *Gewichtsanalytische Bestimmung.* — Gleich hier hinter ist auf S. 1057 einzufügen. — Zur gewichts- und maßanalytischen Best. vgl. a. den Sammelbericht von Weber (*Z. anal. Chem.* **44**, (1905) 420).

b) *Sonstige Methoden.* — Zu S. 1057, Z. 2 v. u. im vierten Absatz. — Quantitative Bestimmung. Giolitti u. Tavanti (*Gazz. chim. ital.* **38** II, 239; *C.-B.* **1908** II, 1335). Metzger u. Heidelberger (*J. Am. Chem. Soc.* **31**, 1040; *C.-B.* **1909** II, 1897).

D. *Maßanalytische Bestimmung.* — Zu S. 1057, Z. 4 v. o. im fünften Absatz. — F. Ibbotson u. S. G. Clark (*Chem. N.* **103**, 146; *C.-B.* **1911** I, 1529). Coy u. Bunzel (*J. Am. Chem. Soc.* **31**, 367; *C.-B.* **1909** I, 1438). Campbell u. Giffrin (*J. Ind. Eng. Chem.* **1**, (1909) 661; *C.-B.* **1910** I, 1183).

E. *Trennungen.* Von *Eisen.* — Zu S. 1058, Z. 7 v. o. — Pozzi-Escot (*Bull. Assoc. Chim. Sucr. Dist.* **26**, 694; *C.-B.* **1909** I, 1607). W. Trautmann (*Z. angew. Chem.* **24**, 61; *C.-B.* **1911** I, 686).

Kobalt. — Zu S. 1058, Z. 12 v. o. — Elektrolytisch. J. H. Buckminster u. E. F. Smith (*J. Am. Chem. Soc.* **32**, (1910) 1471; *C.-B.* **1911** I, 38).

Nickel. — Zu S. 1058, Z. 21 v. o. — Elektrolytisch. Buckminster u. Smith.

Thorium. — Zu S. 1058, Absatz 14. — Ebler (*Z. anal. Chem.* **47**, 665; *C.-B.* **1908** II, 1635).

Zink. — Zu S. 1058, Z. 19 v. u. — Elektrolytisch. Buckminster u. Smith.

Trennung von größeren Gruppen von Metallen. — Zu S. 1058, Z. 9 v. u. — Quantitative Trennung von den übrigen Metallbasen. Pozzi-Escot (*Bull. soc. chim. Belg.* **22**, 327; *C.-B.* **1908** II, 1125). — Vgl. ferner den Sammelbericht von Weber.

Uran und Sauerstoff.

I. Uransuboxyde. — Auf S. 1059 ist hinter Abschnitt C. einzufügen:

D. $U(OH)_3$(?). — NH_3 fällt aus salzsaurer Lsg. von UCl_3 [s. a. S. 1115] anfangs braunes Hydroxyd, wahrscheinlich $U(OH)_3$, das sich jedoch sofort grün färbt. Rosenheim u. Loebel (*Z. anorg. Chem.* **57**, 234; *C.-B.* **1908** I, 1150).

II. Uranooxyd. UO_2. a) *Wasserfrei.* α) *Bildung und Darstellung.* α[1]) *Ohne Reduktionsmittel.* — Zu S. 1059, Z. 8 v. u. — 8. Entsteht vorübergehend aus $(UO_2)SO_3$ bei beginnender Rotglut in den unteren Schichten und aus $(UO_2)SO_4,3H_2O$ bei heller Rotglut. $(UO_2)(C_2H_3O_2)_2$ gibt bei trockner Dest. pyrophorisches UO_2. W. Oechsner de Coninck (*Bull. Acad. Belg.* **1908**, 993 u. 994 [I]).

α[2]) *Mit Reduktionsmitteln.* — Zu S. 1059, Z. 5 v. u., Ende von Darst. (1). — Bildet sich im elektrischen Ofen, wenn die Temp. ungenügend zur Erzeugung des Carbids ist. J. Aloy (*Recherches sur l'Uranium et ses composés, Thèse* Nr. **21**, *Paris* **1901**, 22).

Zu S. 1060, Z. 13 v. o., Ende von Darst. (5). — So sehr reine kleine Kristalle, deren Größe von derjenigen der Kristalle des $(UO_2)(OH)_2$ abhängt. Aloy (*Thèse* 23). — 5[a]. Durch Erhitzen von orangegelbem UO_3,H_2O mit H auf Dunkelrotglut. Oechsner de Coninck (I, 992).

Zu S. 1060, Z. 9 v. u. im ersten Absatz. — Durch Zers. von $(UO_2)Cl_2$ im H-Strom. W. Oechsner de Coninck (I, 163). — 7[a]. Man reduziert $(UO_2)Cl_2$ zweckmäßig durch mäßiges Erhitzen mit pulverförmigem Mg oder Aluminium. Oechsner de Coninck (*Bull. Acad. Belg.* **1909**, 744; *C.-B.* **1909** II, 141 [II]). — 7[b]. Auch durch Erhitzen mit CaO oder $Ba(OH)_2$ bei Luftabschluß. Oechsner de Coninck.

Zu S. 1060, Darst. (8) im ersten Absatz. — Durch starkes Erhitzen von $(UO_2)SO_4$ im trocknen H-Strom. Oechsner de Coninck (I, 993).

β) *Physikalische Eigenschaften.* — Zu S. 1060, Z. 9 v. u. — Nach (5[a]) unter α[2]) dunkelbraun. Oechsner de Coninck (I).

Zu S. 1060, Z. 7 v. u. — Nach (7[a]) unter α[2]) schwarz, nach (7[b]) braunrot. Oechsner de Coninck (II).

Zu S. 1061, Z. 1 v. o. — Drei andere Bestt. des Mol.-Gew. gaben mehr als 271, in einem Falle nahe an 272. Oechsner de Coninck (I). Mol.-Gew. im Mittel 270.07 (mit Benutzung der vor Dunkelrotglut quantitativen Einw. von H auf $(UO_2)Cl_2$: $(UO_2)Cl_2 + 2H = 2HCl + UO_2$; aus der Rk. $UO_3,H_2O + H_2 = 2H_2O + UO_2$ im Mittel von 5 Bestt. 270.66 (ber. 270.5 (U = 238.5)). Oechsner de Coninck (*Compt. rend.* **152**, 711, 1179; *C.-B.* **1911** I, 1277, 1795).

γ) *Chemisches Verhalten.* — Zu S. 1061, Z. 15 von Abschnitt γ). — Das nach (8) unter α[1]) erhaltene pyrophorische geht an der Luft unter Erglühen in schwarzes intermediäres Oxyd $[U_2O_5]$ über. Oechsner de Coninck (I).

Zu S. 1061, Z. 20 v. u. — UO_2 gibt bei mehrstündigem Erhitzen mit CCl_4 auf 250° UCl_4. A. Michael u. A. Murphy jr. (*Am. Chem. J.* **44**, 365; *C.-B.* **1910** II, 1865).

Zu S. 1061, Z. 19 v. u. — S_2Cl_2 führt bei 230° bis 250° in UCl_4 [Näheres dort] über. F. Bourion (*Ann. Chim. Phys.* [8] **21**, (1910) 58).

Zu S. 1061, Z. 18 v. u. — Wird beim Erhitzen im luftverdünnten Raum mit Kohle auf elektrischem Wege bei 1490° reduziert. Hierbei tritt infolge der Entw. von CO Druckerhöhung ein. Greenwood (*J. Chem. Soc.* **93**, 1483; *C.-B.* **1908** II, 1156).

Zu S. 1061, Z. 11 v. u. — H_2O_2 (etwas HCl enthaltende 11 vol.-%ige Lsg.) hydratiert allmählich zu UO_2,H_2O und oxydiert dann zu UO_3,H_2O, woneben sich zeisiggelbes $UO_3,2H_2O$ bildet. Beim Erhitzen bis nahe zum Sdp. treten dieselben Rkk. auf, aber die Oxydation erfolgt schneller und erzeugt überwiegend $UO_3,2H_2O$. Sehr verd. HNO_3 beginnt in der Kälte zu hydratieren und löst bei gelindem Erhitzen leicht; in keinem Falle bilden sich Uranihydroxyde, auch nicht, wenn die erwärmte Fl. 24 Stunden stehen bleibt. Oechsner de Coninck (I, 992).

Zu S. 1062, Z. 4 v. o. — Ameisensäure wird durch UO_2 beim Erhitzen katalytisch in Formaldehyd, CO_2 und H_2O zersetzt. P. Sabatier u. A. Mailhe (*Compt. rend.* **152**, 1212; *C.-B.* **1911** II, 16).

Zu S. 1062, Ende von Abschnitt a). — 3.250 (4.15) g liefern beim Verbrennen in O und Erkalten darin 3.327 (4.288) g U_3O_8 (ber. 3.340 (4.29)). Aloy.

Auf S. 1062 füge vor Abschnitt b) ein:

a[a]) *Kolloid.* — Bei der elektrolytischen Reduktion von $(UO_2)Cl_2$ erhält man außer der dunkelgrün gefärbten UCl_4-Lsg. einen schwarzen glatt in W. l. Nd. Seine sehr dunkel mit einem Stich ins Gelbe gefärbte Lsg. zeigt das Verhalten einer kolloiden Lsg. von UO_2 mit den für ein positives Kolloid typischen Fällungsreaktionen. A. Samsonoff (*Z. Chem. Ind. Koll.* **8**, 96; *C.-B.* **1911** I, 1040).

b) *Uranohydroxyde.* α) *Von nicht angegebener Zusammensetzung.* — Zu S. 1062, Z. 7 von Abschnitt b, α). — KOH und NaOH lassen sich aus dem Nd. nicht entfernen, wohl aber NH_3 durch eine ziemlich große Zahl von Waschungen bei Luftabschluß. Bei Überschuß von NH_3, der aber zur Vermeidung der B. basischer Salze nötig ist, geht das Uranohydroxyd sehr leicht in Ammoniumuranat über. Aloy (*Thèse*, 23).

Zu S. 1062, Ende von Abschnitt b, α). — Bei langer Einw. von Sonnenlicht auf eine mit A. versetzte wss. Lsg. von UCl_4. [Vgl. a. unter Uranooxychloriden, d) auf S. 1552.] Aloy (*Thèse*, 21).

Auf S. 1062 ist vor b, β), das b, γ) wird, einzufügen:

β) UO_2,H_2O. — B. aus UO_2 siehe vorher.

γ) $UO_2,2H_2O$. *Bzw.* $U(OH)_4$. — Zu S. 1062, Z. 4 von Abschnitt b, β). — [Vgl. aber unter α) (vorher).] — 2. Man erhitzt eine verd. Lsg. von UCl_4 oder $U(C_2H_3O_2)_4$ bei Luftabschluß bis zur vollständigen Entfärbung und zum Ausfallen schwarzen basischen Salzes, wäscht einige Male mit sd. W. und trocknet über H_2SO_4. Aloy (*Thèse*, 24).

Zu S. 1062, Z. 5 von Abschnitt b, β). — Ziemlich wenig oxydabel. Das feuchte geht (in der Kälte langsam, schneller beim Erhitzen) in reines UO_3,H_2O [s. dieses (S. 1540)] über. Aloy.

Zu S. 1062, Ende vom Abschnitt b, β). — Die bei Aloy (*Thèse*, 24) angegebenen Zahlen für die wie oben dargestellte Verb. stimmen mit denen auf S. 1062 überein.

c) *Uranosalze.* — Zu S. 1062, Z. 5 des vorletzten Absatzes. — Die doppelte Umsetzung von UCl_4 führt meist zu amorphen, bisweilen schlecht definierten Prodd. Aloy (*Thèse*, 24).

Zu S. 1062, Ende des vorletzten Absatzes. — [Über die Darst. krist. Verbb. nach Aloy siehe das Phosphat [S. 1556], Chlorophosphat [S. 1557], Oxalat [S. 1136 u. 1558] und Arsenat.]

III. Uranouranioxyde. — Gleich hier hinter ist auf S. 1063, Z. 12 v. u. einzufügen:

A⁰. *Allgemeines.* — Elektromotorisches Verhalten von Uranyl-Uranogemengen: Luther u. Michie (*Z. Elektrochem.* **14**, (1908) 826; *C.-B.* **1909** I, 264).

B. U_2O_5 (?). *Schwarzes Uranouranioxyd.* — Zu S. 1064, Ende des ersten Absatzes. — S. Als Nebenprod. beim Erhitzen von überschüssigem $(UO_2)SO_4$ mit Ca_3PO_4 oder $CaCO_3$ auf Rotglut. W. Oechsner de Coninck (I, 994).

C. U_3O_8. *Grünes Uranouranioxyd.* a) *Wasserfrei.* — Zu S. 1064, Z. 16 v. u. — Hier lies α⁰) *Natürliches.* — Weiter den Absatz „Pechblende" auf S. 1068, die letzten 6 Zeilen vor δ), und fahre dann fort. — Joachimsthaler Pechblende enthält He neben H_2O, CO_2, N und Spuren von O (in einer Probe auch H) in Höhlungen und entwickelt davon 1.11 bis 1.17% beim Mahlen in der Luftleere, R. J. Moss (*Trans. Dublin Soc.* [2] **8**, (1904) 153; *Z. Kryst.* **42**, (1907) 318); wohl infolge der durch das Reiben an gewissen Stellen entwickelten Wärme. M. W. Travers (*Nat.* **71**, (1904) 248; *Z. Kryst.* **42**, (1907) 386).

α) *Bildung.* — Zu S. 1064, Z. 12 v. u. — U_3O_8 von völlig definierter Zus. wird leicht erhalten durch Erhitzen von niederen oder höheren U-Oxyden an der Luft auf 700°. [Zahlenangaben im Original.] H. N. Mac Coy u. G. C. Ashman (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **26**, (1908) 530).

Zu S. 1064, Z. 10 v. u. — Die zur Bereitung von U_3O_8 im Handel befindlichen „reinen" Uranylsalze enthalten immer größere oder geringere Mengen von Alkalisalzen in Form von Doppelsalzen. So entspricht das reine Uranylacetat von Merck oder Kahlbaum der Formel $Na(UO_2)(C_2H_3O_2)_3.2H_2O$ und liefert (ebenso verhalten sich andere Uranylsalze mit flüchtigen Säuren) $Na_2U_2O_7$ beim Glühen. Um die Ggw. von Alkali in den durch Glühen der Uranylsalze erhaltenen Prodd. zu vermeiden, verfährt man nach (4ᵃ) oder (4ᵇ) [s. unten]. F. Giolitti und G. Tavanti (*Gazz. chim ital.* **38** II, 239; *C.-B.* **1908** II, 1335). [Vgl. hierzu die Bestätigung durch Zehenter beim Uranylacetat (S. 1134) und die widersprechende Angabe von Mac Coy und Ashman bei Uranylnitrat (S. 1543).]

β) *Darstellung.* — Zu S. 1065, Schluß des ersten Absatzes. — 4. Durch Glühen von unreinen, Alkali enthaltenden Uranylsalzen [s. oben] im H-Strom und Extrahieren mit W. — 4ᵇ. Durch Lösen des Pyrouranat enthaltenden Glühprod. in HNO_3, Überführen in reines Ammoniumuranat durch eine Reihe von Fällungen mit NH_3 und Glühen. Nach (4ᵃ) nicht vollkommen rein, nach (4ᵇ) vollkommen rein. Giolitti und Tavanti.

γ) *Physikalische Eigenschaften.* — Zu S. 1068, Z. 13 des zweiten Absatzes. — Gleichmäßige Fäden (7 cm Durchmesser, 0.6 bis 0.8 g schwer) haben eine bestimmte konstante Radioaktivität und sind deshalb als Normale für Radioaktivitätsmessungen zu empfehlen [Zahlen im Original]. Mc Coy u. Ashman.

δ) *Chemisches Verhalten.* — Zu S. 1069, Z. 4 v. o. — S_2Cl_2 führt bei 230° bis 250° in UCl_4 [Näheres dort] über. F. Bourion (*Ann. Chim. Phys.* [8] **21**, (1910) 58). U_3O_8 gibt bei mehrstündigem Erhitzen mit CCl_4 auf 250° UCl_5. A. Michael und A. Murphy jr. (*Am. Chem. J.* **44**, 365; *C.-B.* **1910** II, 1865). Reagiert mit Calciumoxalat beim Erhitzen im Sinne der folgenden Gleichung: $2CaC_2O_4 + U_3O_8 = 2CaCO_3 + 2CO_2 + 3UO_2$. W. Oechsner de Coninck u. A. Raynaud (*Bull. soc. chim.* [4] **9**, 391; *C.-B.* **1911** I, 1685).

b) *Wasserhaltig.* — Zu S. 1069, Z. 3 v. u. — Für die Anwendung der Methode zur Darst. des Ausgangsmaterials für Uranylhydroxyd stört die Schwerlöslichkeit des Oxalats (0.8% bei 13°). Aloy (*Thèse*, 32).

Zu S. 1070, Z. 5 v. o. — Der violette Nd. geht durch Oxydation sehr leicht in Uranihydroxyd über, das je nach den Vers.-Bedingungen amorph oder krist. ist. Aloy (*Thèse*, 33).

Zu S. 1070, Ende des ersten Absatzes. — Sehr zahlreiche Analysen lieferten so verschiedene Ergebnisse, daß eine bestimmte Zus. sich nicht feststellen ließ. Aloy.

IV. Urantrioxyd. Uransäure. UO_3. Uranyloxyd. $(UO_2)O$. a) *Wasserfrei.* — Zu S. 1071, Ende des ersten Absatzes. — 5. Man erhitzt $(UO_2)SO_4,3H_2O$ auf Dunkelrotglut. W. Oechsner de Coninck (*Bull. Acad. Belg.* **1908**, 993).

Zu S. 1071, Z. 11 v. o. — Orangefarbenes UO_3 färbt sich, wenn es an der Luft auf Dunkelrotglut erhitzt wird, nach etwa 10 Stunden vorübergehend hellrot; nach weiterem 16stündigen Erhitzen ist es zum größten Teil in die rote Modifikation übergegangen. Letztere entsteht ebenfalls beim schnellen Calcinieren des Nitrats. Oechsner de Coninck (*Bull. Acad. Belg.* **1901**, 222, *C.-B.* **1901** I, 1354).

Zu S. 1071, Z. 24 v. o. im zweiten Absatz. — UO_3 gibt bei mehrstündigem Erhitzen mit CCl_4 auf 250° UCl_5. Michael u. Murphy jr. Bei der Einw. von CCl_4-Dämpfen entsteht bei 360° Tetra- und Pentachlorid. Camboulives (*Compt. rend.* **150**, 175; *C.-B.* **1910** I, 989).

Zu S. 1071, Ende von Abschnitt a). — L. in Ölsäure [die wasserfreie oder wasserhaltige Verb.?]. W. Gibbons (*Pharm. J.* [3] Nr. **663**, 737; *Arch. Pharm.* **221**, (1883) 621).

b) *Wasserhaltig.* γ) UO_3,H_2O. Bzw. $(UO_2)(OH)_2$. *Uranylhydroxyd.* — Zu S. 1072, Z. 9 v. o., Ende von Darst. (3). — So amorph. Jede Spur HNO_3 läßt sich so schwer entfernen. Vorzuziehen ist Darst. (4). Aloy (*Thèse*, 34). — 3ª. Hierher gehört die Darst. (3) unter δ) auf S. 1072 nach Riban. — 3ᵇ. Durch Oxydation von $UO_2,2H_2O$ [dargestellt nach (2) unter II, b, β) (S. 1538)] an der Luft. Diese Umwandlung in amorphes UO_3,H_2O erfolgt ziemlich langsam. Sie wird sehr erleichtert, wenn man vom violetten Uranouranihydroxyd [Darst. (4) unter III, C, b) (S. 1069)] ausgeht. Aloy.

Zu S. 1072, Z. 3 v. u. im ersten Absatz, Ende von Darst. (4). — 4ª. Man erhitzt das violette Uranouranihydroxyd mit W. bei 100° so lange im offenen Gefäß, bis die M. völlig hellgelb geworden ist. Aloy (*Thèse*, 33).

Zu S. 1072, Ende des ersten Absatzes. — 6. Bildet sich aus UO_2 [s. S. 1538] durch Einw. von k. H_2O_2 neben wenig δ). W. Oechsner de Coninck (*a. a. O.*, 992). — 7. Man erhitzt Uranylnitrat [Näheres s. dort], das bei 59.5° im eigenen Kristallwasser schmilzt und bei 118° siedet, vorsichtig im Sandbad in einer Porzellanschale, wobei die anfangs klare Fl. sich trübt, immer mehr Salpetersäure verliert, schließlich rötlichgelb und endlich eine feste harte M. (größtenteils UO_3) wird, die man fein zerreibt, nochmals glüht, bis durch Geruch keine HNO_3 mehr bemerkbar ist und durch anhaltendes Kochen mit W. zers. C. Dittrich (*Die Uranylsalze vom physik.-chem. Standpunkt aus betrachtet, Dissert., Leipzig* **1899**, 5).

Zu S. 1072, Z. 1 im zweiten Absatz. — Nach (3^b) hellgelb amorph, nach (4^a) hellgelbe mkr. Kristalle von den auf S. 1073, Z. 4 bis 1 v. u. im ersten Absatz beschriebenen Formen. [Einzelheiten nach Bertrand im Original.] Aloy.

Zu S. 1072, Z. 2 im zweiten Absatz. — Das krist. bewahrt sein 1 Mol. H_2O in der Leere und in trockner Luft bei 100°. Aloy.

Zu S. 1072, Anfang des dritten Absatzes. — Das krist. wird durch H zu krist. UO_2 reduziert. Aloy (*Thèse*, 33). UO_3,H_2O reagiert mit Calciumoxalat bei Dunkelrotglut im Sinne der folgenden Gleichung: $CaC_2O_4 + UO_3,H_2O = CaCO_3 + CO_2 + UO_2 + H_2O$. W. Oechsner de Coninck u. A. Raynaud (*Bull. soc. chim.* [4] **9**, 301; *C.-B.* **1911** I, 1685). Das amorphe ist ll. in verd. Säuren. Aloy (*Thèse*, 34).

Zu S. 1072, Ende des dritten Absatzes. — Ersetzt in verschiedenen Metallsalz-Lsgg. die meisten Oxyde und gibt kristallinische Ndd. von gemischten Oxyden oder basischen Salzen. Beim Digeriren mit den Lsgg. von $Cu(NO_3)_2$ und $AgNO_3$ entstehen sehr langsam (oft erst in mehreren Jahren) kristallinische Cupri- und Silberuranate. Aloy.

Zu S. 1072, Ende von Abschnitt γ):

	Berechnet	Aloy Gefunden							
		nach (2) [S. 1072]		(3) [S. 1072]		(3^b)		(4^a)	
UO_2	88.9	88.7	88.5	88.6	88.7	88.7	88.5	88.6	88.5
H_2O	5.88	6.0	5.8	5.9	6.5	5.9	6.0	6.0	5.90

Die Zahlen unter (2) und (3) wurden gef. bei Präparaten, die nach Malaguti und nach Berzelius dargestellt waren. Aloy (*Thèse*, 36).

	nach		Dittrich (7)		
UO_3	94.11	94.35	94.15	94.08	94.19
H_2O	5.89	5.62	5.87	5.99	5.82
UO_3,H_2O	100.00	99.97	100.02	100.07	100.01

δ) $UO_3,2H_2O$. *Bzw.* $(UO_2)(OH)_2,H_2O$. *Bzw.* H_2UO_4,H_2O. — Zu S. 1072, Z. 1 des letzten Absatzes. — Nach Aloy (*Thèse*, 33) gehören die Darstt. (3), (6), (7) zu γ) [s. a. oben].

Zu S. 1072, letzte Zeile. — 8. Bildet sich aus UO_2 [s. dieses] durch Erhitzen mit H_2O_2 bis nahe zum Sieden in überwiegendem Maße. Oechsner de Coninck. — 9. In der Absicht, Uranisulfat in Nitrat umzuwandeln, wurde eine verd. wss. Lsg. von kristallinischem, frisch bereitetem Uranisulfat mit einer konz. Lsg. von $Ba(NO_3)_2$ bis zur völligen Ausfällung des $BaSO_4$ behandelt, die Fl. erhitzt, um den Nd. zusammenzuballen, filtriert und das Filtrat sofort auf dem Wasserbade bei 96° bis 97° nahezu zur Trockne verdampft. Der Rückstand war gelbes $UO_3,2H_2O$, gemischt mit sehr wenig orangegelbem UO_3,H_2O. Bei einer Wiederholung wurde ein Gemisch mit UO_2,H_2O erhalten. Oechsner de Coninck (*Compt. rend.* **148**, 1462; *C.-B.* **1909** II, 262).

c) *Verbindungen des Urantrioxyds.* α) *Mit Säuren. Uranylsalze.* — Zu S. 1073, Z. 10 v. o. im letzten Absatz. — Über die Reinheit der Handelssalze vgl. bei Uranylacetat (S. 1134), bei den Nachträgen zu U_3O_8 (S. 1539) und zu Uranylnitrat (S. 1543).

Zu S. 1074, Z. 14 im zweiten Absatze. — Die Uranylsalze ähneln den Salzen des Cr_2O_3 und Al_2O_3, denn die Bildungswärmen der Chloride aus den Hydroxyden (UO_3,H_2O) nähern sich, und Uranylkarbonat kann nicht beständig erhalten werden. Aloy (*Thèse*, 37).

Zu S. 1074, Z. 2 v. u. im zweiten Absatz. — Über die Multirotation des Rohrzuckers bei Ggw. alkal. Uranylsalz-Lsgg.: Grossmann u. Rothgiesser (*Ber.* **43**, 676; *Z. Ver. Zuckerind.* **1910**, 386; *C.-B.* **1910** I, 1498). Über die Lichtempfindlichkeit der Uranylsalze s. S. 1535.

Zu S. 1074, letzte Zeile des zweiten Absatzes. — Wanderungsgeschwindigkeit des $^1/_2UO_2$-Ions bei 25° (Mittelwert): 56. C. Dittrich (*Z. physik. Chem.* **29**, (1899) 467).

Zu S. 1075, Z. 20 v. o. — Bei Einw. von H_2O_2 auf wss. Lsgg. der Uranylfluoriddoppelsalze erhält man $NaFl,UO_2Fl_2$ und $3KFl,UO_2Fl_2$, Derivate der Überuransäure, $NaFl,UO_4,5H_2O$ und $K_4U_4Fl_6O_{15},4H_2O$ (= $3(KUO_4Fl) + KUO_3Fl_3,4H_2O$). S. Lordkipanidse (*Sitz. d. russ. phys. Ges. zu St. Petersb.*, 2./15. März **1900**; *Z. angew. Chem.* **13**, (1900) 346).

Zu S. 1075, Z. 11 v. u. — $(NH_4)_2S$ fällt bei Ggw. von $NH_2.OH.HCl$ nicht; es geht eine komplexe Hydroxylaminammoniak-Verb. der Uransäure in Lsg. Diese gibt, nach Zerstörung des NH_2OH durch Br, mit NH_3 Ammoniumuranat. E. Ebler (*Z. anal. Chem.* **47**, 665; *C.-B.* **1908** II, 1635).

Zu S. 1076, Z. 9 v. o. — Bei Mischung von Uranylsalz-Lsgg. und Lsgg. von fettsauren Na-Salzen verschwinden Ionen, wie aus Messungen der Gefrierpunktserniedrigung und der Wärmetönung [Zahlenangaben im Original und bei den einzelnen Verbb.] hervorgeht. Es werden dabei also komplexe Jonen gebildet, die mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeit, der Überführung und von Löslichkeits-Bestt. nachgewiesen wurden. Es bildet dabei sehr wahrscheinlich das Uranylacetat, -oxalat und -tartrat mit den entsprechenden Na-Salzen die Na-Salze der komplexen Uranylessig-, -oxal- und -weinsäure. Das Natriumsalz der komplexen Uranyloxalsäure hat dementsprechend die Zus. $Na_2(UO_2)(C_2O_4)_2$. C. Dittrich (*Die Uranylsalze vom physik.-chem. Standpunkt aus betrachtet, Dissert., Leipzig* **1899**, 81; *Z. physik. Chem.* **29**, (1899) 489). — Dioxymaleïnsäure in k. verd. wss. Lsg. gibt Braunfärbung, die durch Säuren aufgehoben wird. H. J. H. Fenton (*Proc. Chem. Soc.* **24**, 133; *J. Chem. Soc.* **93**, 1064; *C.-B.* **1908** II, 497). m-Nitrobenzoesäure fällt Uranylnitrat-Lsg. nicht. A. C. Neish (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 787). — Über die Löslichkeit der Oxalate der seltenen Erden in Uranylsalzen s. Hauser (*Z. anal. Chem.* **47**, 677; *C.-B.* **1908** II, 1564). — Mehrwertige Phenole färben die gelben Lsgg. intensiv rot. J. A. Siemssen (*Chem. Ztg.* **36**, (1912) 353).

β) *Verbindungen mit Basen. Uranate.* — Gleich hier hinter ist auf S. 1076 einzufügen. — Darst. von Uranaten auf fl. Wege: Man versetzt eine Lsg. von $(UO_2)Cl_2$ mit einer Lsg. von $BaCl_2$ (bzw. $CaCl_2$, $SrCl_2$ oder $MgCl_2$) und einem Überschuß von CO_2-freiem NH_3. $(UO_2)Cl_2 + MCl_2 + NH_3 + 2H_2O = 4NH_4Cl + MUO_4$. Oechsner de Coninck (*Bull. Acad. Belg.* **1909**, 435).

V. Uranperoxyde. b) UO_4. *Urantetroxyd.* β) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Zu S. 1077, Z. 7 v. o. im Abschnitt β). — 3. Durch Behandlung einer wss. Lsg. von Urano- und Uranisulfat mit einer schwach salzsauren Lsg. von H_2O_2. Oechsner de Coninck (*Bull. Acad. Belg.* **1909**, 692; *C.-B.* **1909** II, 1126).

Zu S. 1077, Z. 7 v. o. im Abschnitt β) hinter „Fairley". — Nach (3) hellgelber Niederschlag. Oechsner de Coninck.

Uran und Stickstoff.

I. Stickstoff-Uran. A. *Uranitrid.* U_3N_4. — Zu S. 1078, vor die Analysentabelle dieses Abschnitts. — Elektroaktivität von Urannitrid. Remelé (*Ber. d. physik. Ges.* **6**, (1908) 804; *C.-B.* **1909** I, 123).

II. Uran, Stickstoff und Sauerstoff. C. *Uranonitrat.* — Zu S. 1079, Ende von Abschnitt C. — 3. UO_2 ist ll. in gelinde erwärmter sehr verd. HNO_3; Uraniverbb. entstehen nicht. W. Oechsner de Coninck (*Bull. Acad. Belg.* **1908**, 992).

D. *Uranylnitrate.* b) *Normal.* — Gleich hier hinter lies auf S. 1079:

$(UO_2)(NO_3)_2$. b¹) *Wasserfrei.* — Durch Erhitzen von γ) nicht zu erhalten. — 1. In aeth. Lsg. aus der von b², α) durch Behandeln mit Na, $CaCl_2$ oder $CuSO_4$. Aus der zunächst entstehenden Verb. $(UO_2)(NO_3)_2.2C_4H_{10}O$ [s. diese] nicht zu isolieren. Beim Lösen von γ) in Ae. setzt sich das Kristallwasser als konz. Uranylsalz-Lsg. zu Boden. Zusatz von Na führt zu $Na_2U_2O_7$; Zusatz von CaO liefert eine Verb. mit $2^1/_2$ Mol. H_2O und bildet Uranate. A. von Unruh (*Einw. von trocknem NH_3 auf wasserfreie Uranylsalze, Dissert., Rostock* **1909**, 8). Löst man γ) in Amylalkohol, dekantiert die Lsg. von dem am Boden sich absetzenden Kristall-W. und erhitzt zum Kochen, so kann aus der Lsg. die feste Verb. weder durch Eindampfen noch Evakuieren abgeschieden werden. Beim Eindampfen im Ölbade bis zu starker Konz. oxydiert sich der Amylalkohol zu Valeriansäure, und zers. sich $(UO_2)(NO_3)_2$ in U_3O_8 und Stickstoffdioxyd. Von Unruh (*Dissert.*, 14). — 2. Man entwässert b², α) bei 170° bis 180° in einem schnellen mit HNO_3-Dämpfen beladenen CO_2-Strom. Diesen erhält man, wenn man CO_2 durch HNO_3, D. 1.4, die mit einem Viertel ihres Vol. H_2SO_4 von 66° Bé versetzt ist, leitet. — Gelbes in W. l. Pulver. Marketos (*Soc. chim. de France, Sitzung vom 9. Febr.* **1912**; *Chem. Ztg.* **36**, (1912) 393).

b²) *Mit x Mol. H_2O.* — Die Untersuchungen von Löwenstein (*Z. anorg. Chem.* **58**, 103; *C.-B.* **1909** II, 952) und Wasiljeff (*J. russ. phys. Ges.* **42**, 570; *C.-B.* **1910** II, 1527) über die verschiedenen Hydrate werden bestätigt von P. Lebeau (*Bull. soc. chim.* [4] **9**, 298; *C.-B.* **1911** I, 1680).

α⁰) *Mit nicht angegebenem Wassergehalt.* — 1. Man leitet in eine Lsg. von reinem (käuflichem) Uranylnitrat H_2S zur Prüfung auf etwa vorhandene Spuren von Metallen, versetzt das Filtrat mit NH_3 und $(NH_4)_2CO_3$ im Überschuß, fügt nach kurzem Erwärmen $(NH_4)_2S$ hinzu, wobei U als Ammoniumdoppelsalz gel. bleibt, während die übrigen Metalle der $(NH_4)_2S$-Gruppe gefällt werden, übersättigt das Filtrat mit HCl, entfernt CO_2 durch Kochen und fällt durch NH_3 und $(NH_4)_2S$ das U als UO_2S. Dann verwandelt man den anfangs braunen Nd. von UO_2S durch einstündiges Kochen in ein schwarzes Gemisch von UO_2 und S, wäscht zuerst durch Dekantieren, zuletzt auf dem Filter mit w. W., dem man etwas $(NH_4)_2S$ zugesetzt hat, tüchtig aus, röstet den Nd. nach dem Trocknen, glüht ihn heftig an der Luft, löst das entstandene Uranouranioxyd in HNO_3, filtriert die Lsg. und krist. wiederholt um. C. Dittrich (*Dissert.*, 4). — 2. Uranylnitrat kann leicht durch Versetzen einer wss. Lsg. von $(UO_2)Cl_2$ mit $AgNO_3$-Lsg. in geringem Überschuß erhalten werden. Oechsner de Coninck (*Bull. Acad. Belg.* **1909**, 743; *C.-B.* **1909** II, 1410). — 3. Chemisch reines Uranylnitrat von Kahlbaum ist nach zweimaligem Umkristallisieren aus W. praktisch frei von irgendwelchen Verunreinigungen. Mac Coy und Ashman (*Am. J. sci* (*Sill.*) [4] **26**, (1908) 521; *C.-B.* **1909** I, 264). [Vgl. jedoch bei U_3O_8 (S. 1539).] — Die durch radioaktive Umwandlung bewirkte Erhöhung der Temp. beträgt weniger als 0.01°. H. Greinacher (*Ann. Phys.* [4] **24**, 79; *C.-B.* **1907** II, 2015). — Beim Versetzen von festem Uranylnitrat mit Essigsäureanhydrid bilden sich nach kurzer Zeit spontan unter starker Erwärmung reichliche Dämpfe von NO_2. Bei wenig Anhydrid ist das Rk.-Prod. eine stark gelb gefärbte Fl., bei viel Anhydrid (20 ccm auf 5 g $(UO_2)(NO_3)_2$) bildet sich zunächst eine Lsg., aus der sich unter stürmischer Entw. von NO_2-Dämpfen wasserfreies Uranylacetat [s. dieses] bildet. Die Rk. bleibt bisweilen auch bei genauer Einhaltung der angegebenen Mengenverhältnisse in der Kälte aus und tritt erst beim Erwärmen ein; günstig auf die sofortige Einleitung der Rk. wirkt die Ggw. von Eisessig oder auch HCl. L. Vanino (*Chem. Ztg.* **35**, (1911) 1005).

α⁰⁰) *Mit 1 Mol. H_2O.* — Entsteht (durch wenig Ca verunreinigt) in Lsg. bei mehrstündigem kräftigen Durchschütteln der äth. Lsg. von α) mit trocknem

$CaCl_2$. Von Unruh (*Dissert.*, 12). — Aus α) bei höchstens 100° in einem Strome trockner Luft. — Verliert das 1 Mol. H_2O auch nicht bei langer derartiger Behandlung. Bei höherer Temp. entweicht vielleicht N_2O_5. J. Aloy (*Recherches sur l'Uranium et ses composés, Thèse No.* **21**, *Paris* **1901**, 43).

α^{000}) *Mit* $1^1/_2$ *Mol.* H_2O. — Scheint nicht existenzfähig zu sein. A. Wasiljeff (*J. russ. phys. Ges.* **42**, 570; *C.-B.* **1910** II, 1527). Bei der Verb. handelt es sich in Wahrheit um das Hydrat mit 3 Mol. H_2O. P. Lebeau (*Bull. soc. chim.* [4] **9**, (1911) 297).

α^{0000}) *Mit 2 Mol.* H_2O. — 1. Man krist. Uranylnitrat aus konz. HNO_3 (D. 1.502) um. Wasiljeff. — 2. Man entwässert γ) im Vakuumexsikkator. Der eintretende Gleichgewichtszustand entspricht der Verb. Marketos. Ist das letzte Entwässerungs-Prod. von γ) in der Leere über konz. H_2SO_4. Gesamtverlust von 1.3051 bzw. 1.7506 bzw. 1.3439 g des Hexahydrats in 144 Stunden 0.1849 bzw. 0.2464 bezw. 0.1926 g, d. h. 3.96 bzw. 3.96 bzw. 4.00 Mol. H_2O. Lebeau (*a. a. O.*, 300). — 3. Man setzt die aus der äth. Lsg. von γ) erhaltenen Kristalle bei gewöhnlicher Temp. einem trocknen Luftstrom aus. Lebeau (*a. a. O.*, 297). — Nach (1) Kristalle, Lebeau; quadratische Tafeln des rhombischen Systems. Wasiljeff. Nach (3) hellgelber kristallinischer Rückstand. Lebeau. Stark fluorescierend. Schmp. 179.3°. Wasiljeff. Zers. sich in feuchter Luft bei 115° unter B. von HNO_3 und $UO(OH)_4$. Lebeau (*Soc. chim. de France, Sitzung vom 9. Febr.* **1912**; *Chem. Ztg.* **36**, (1912) 393). — L. in rauchender HNO_3, aus der die Verb. in gut ausgebildeten Kristallen krist. Löslichkeit in trocknem Ae. 52.39% bei 7°, 54.25% bei 10°. Lebeau. — Gef. nach (2) nach dem Umkristallisieren aus konz. HNO_3 0.7046 g U_3O_8 (ber. 0.7067). Nach (3) gef. auf 1 Mol. $(UO_2)(NO_3)_2$: 2.04, 2.00 und 2.13 Mol. H_2O. Lebeau (*Bull. soc. chim.* [4] **9**, (1911) 297, 300).

α) *Mit 3 Mol.* H_2O. — Zu S. 1079, Z. 2 im vorletzten Absatz. — Aus γ) in trockener Leere oder im trocknen Luftstrom bei 0°. Aloy. — 1ª. Man trocknet γ) bei gewöhnlicher Temp. und gewöhnlichem Druck in einer Glocke über H_2SO_4 5 bis 6 Tage. Gesamtverlust von 1.500 g des Hexahydrats in 600 Stunden 0.1601 g (ber. für 3 Mol. H_2O 0.1608). Praktisch dieselbe Verb. erhält man in der Leere bei Ggw. von nur wenig trocknender Substanz. Gesamtverlust von 2.0534 g des Hexahydrats in 48 Stunden 0.2179 g (ber. 0.2206). [Weitere Zahlen im Original.] Lebeau (*a. a. O.*, 298).

Zu S. 1079, Z. 7 des vorletzten Absatzes. — Man krist. γ) aus stark saurer Lsg. um. Wasiljeff.

Zu S. 1079, Z. 8 v. u. im vorletzten Absatz. — 6. Bei mehrstündigem Erwärmen von käuflichem reinen Uranylnitrat [γ] auf 200°. Von Unruh (*Dissert.*, 8). — 7. Aus $(UO_2)(NO_3)_2,C_4H_{10}O,H_2O$ im trocknen Luftstrom. Von Unruh (*Dissert.*, 11).

Zu S. 1079, Z. 7 v. u. im vorletzten Absatz. — Große trikline Kristalle. 1.7753 : 1 : 1.4104; $\alpha = 85°35'$, $\beta = 94°12'$, $\gamma = 81°44'$. G. Wyrouboff (*Bull. soc. franç. minér.* **32**, (1909) 340; *C.-B.* **1910** I, 508).

Zu S. 1079, Z. 4 v. u. im vorletzten Absatz. — Schmp. 121.5°. Wasiljeff.

γ) *Mit 6 Mol.* H_2O. — Zu S. 1080, Ende des ersten Absatzes. — 3. Reinigung von käuflichem: Dieses enthielt Ammoniumsalze und Spuren von Alkalisalzen. Man erhitzt im Sandbade bis zur fast vollständigen Vertreibung von N_2O_5, dann ziemlich lange auf Rotglut im Platintiegel bis zur völligen Entfernung der Ammoniumsalze, wäscht mehrmals mit verd. HCl zur Beseitigung von Alkaliuranaten, löst in HNO_3, krist. mehrmals, löst in Ae., verdunstet, nimmt mit W. auf und krist. nochmals. Aloy.

Zu S. 1080, Z. 22 des zweiten Absatzes. — Absorptionsspektrum der Lsg.: Jones u. Strong (*Physikal. Z.* **10**, 499; *Am. Chem. J.* **43**, 97, 224; *C.-B.* **1909** II, 961; **1910** I, 2058).

Zu S. 1080, Z. 20 v. u. — Im Sonnenlichte erleiden die Kristalle und die wss. Lsg. nach mehreren Tagen keine merkliche Veränderung. Aloy.

Zu S. 1080, Z. 18 v. u. — Wird über H_2SO_4 in der Leere (14 Tage) fast wasserfrei. Von Unruh (*Dissert.*, 8). — Dampfspannung über H_2SO_4 [Versuchsanordnung im Original] nach E. Löwenstein (*Z. anorg. Chem.* **63**, (1909) 69) [c = Konz. der H_2SO_4-Lsg., t = Zeit in Tagen, g_1 bzw. g_2 = Gewichtsverlust in % H_2O bzw. in g-Mol. H_2O]:

c	30	40	50	60	70	80	90	97
t	10	10	10	20	20	30	30	30
g_1	0	0	0	10.71	10.73	14.32	14.37	15.35
g_2	0	0	0	2.94	2.99	3.97	4.01	4.00

Über H_2SO_4-Lsgg. der Konzz. 10 und 20 zerfließt das Salz. Löwenstein.

Zu S. 1080, Z. 17 v. u. — Schmp. 60.2°. Wasiljeff.

Zu S. 1081, Z. 2 v. o. — Geht bei Rotglut im CO_2-Strom vollständig in grünes U_3O_8 über. Aloy.

Zu S. 1081, Z. 3 v. o. — Verliert durch mehrstündiges Erwärmen auf 200° 3 Mol. H_2O [vgl. α)], wird bei höherer Temp. zunächst allmählich, bei 250° bis 300° völlig zers. unter B. von UO_3 (orangerot). Von Unruh (*Dissert.*, 8).

Zu S. 1081, Z. 4 v. o. — Die Explosivität der Verb. [Näheres im Original] kann mittelbar durch Radioaktivität verursacht sein, durch welche die innere Reibung der Kristalle erhöht wird. W. Iwanoff (*Chem. Ztg.* **36**, (1912) 297, 499).

Zu S. 1081, Z. 5 v. o. — Löslichkeit in W.:

Gew.-% $(UO_2)(NO_3)_2,6H_2O$	54.90	58.00	62.13	63.01	67.36	72.83	78.05	82.96	86.32
Temp. in °	−18.1	−12.1	−2.2	0	+12.3	25.6	36.7	45.2	71.8

Der kryohydratische Punkt liegt bei −18.1° und entspricht der Zus. $(UO_2)(NO_3)_2$, 28.93 H_2O. Die Erstarrungspunkte ungesättigter Lsgg. des Hexahydrats liegen bei:

Gew.-% $(UO_2)(NO_3)_2,6H_2O$	13.80	15.59	21.90	29.96	33.38	41.44	47.45	54.90
Temp. in °	−1.6	−2.1	−2.9	−4.4	−6.0	−7.9	−11.2	−18.1

Wasiljeff.

Zu S. 1081, Z. 12 v. o. — Bei der Mischung von 500 g trocknem alkoholfreien Ae. mit 475 g $(UO_2)(NO_3)_2,6H_2O$ bei etwa 15° findet keine Temp.-Erniedrigung, sondern sogar eine Temp.-Erhöhung von 4° bis 5° statt, woraus zu schließen ist, daß nicht nur Lsg., sondern auch Verbindung des Ae. mit dem Uranylsalz [s. bei U und C] erfolgt. Diese Lsg. mit gleichzeitiger Vereinigung erfolgt unter Entfernung von H_2O. Die Menge des sich lösenden Uranylnitrats ist beträchtlich: bei 7° weist die erhaltene Lsg. (bei häufigem Schütteln mit großem Uranylnitratüberschuß) 59% $(UO_2)(NO_3)_2,6H_2O$ auf, während die wss. Lsg. bei derselben Temp. 62.5% enthält. Lebeau (*Compt. rend.* **152**, (1911) 439; *Bull. soc. chim.* [4] **9**, (1911) 296).

Zu S. 1082, hinter Z. 7 v. u. — Von einem Aeq. $(UO_2)(NO_3)_2$ sind 0.036 Aeqq. bei 65° hydrolytisch gespalten, wie aus Zuckerinversions-Verss. hervorgeht. [Zahlen im Original.] C. Dittrich (*Z. physik. Chem.* **29**, (1899) 457; *Dissert.*, 13). Gefrierpunktserniedrigungs-Verss. ergaben nach Dittrich (*a. a. O.*, 465 u. 27):

Mol. in 1 l	1/2	1/4	1/8	1/16	1/32
Gefrierpunktserniedrigung, °	2.967	1.339	0.646	0.329	0.168°
Mol.-Gew.	153.4	151.6	148.9	142.5	137.8
Dissoziationsgrad	0.78	0.80	0.82	0.88	0.94

Zu S. 1083, Z. 5 v. o. — Die elektrische Leitfähigkeit beträgt nach A. P. West u. H. C. Jones (*Am. Chem. J.* **44**, (1910) 537) [Temp.-Koeffizienten im Original]:

v	4	8	32	128	512	2048
μ_v 35°	176.0	199.2	233.8	275.4	303.2	349.0
μ_v 50°	220.1	251.2	298.0	354.6	395.8	460.8
μ_v 65°	268.3	307.1	372.0	444.7	502.0	585.3

Zu S. 1083, letzte Zeile des zweiten Absatzes. — Beim Vermischen von $(UO_2)(NO_3)_2$ mit den Na-Salzen der organischen Säuren findet eine mehr oder weniger starke endotherme Rk. statt, mit Natriumoxalat eine exotherme. [Zahlenangaben im Original.] Dittrich (*a. a. O.*, 489 und 80).

Auf S. 1083 ist vor Abschnitt E. einzufügen:

D[a]. *Ammoniakhaltige Uranylverbindungen im allgemeinen.* — Alle Uranylsalze vermögen in wasserfreiem Zustande mit trockenem NH_3 Verbb. von den Formeln $(UO_2)(NH_3)_2R_2$, $(UO_2)(NH_3)_3R_2$ und $(UO_2)(NH_3)_4R_2$ zu liefern. Diese Ammonium-Uranyl-Verbb. zeigen untereinander große Ähnlichkeit. Die Diammonium-Verbb. sind gelb, die Triammonium-Verbb. orange, die Tetraammonium-Verbb. dunkelorange gefärbte amorphe Pulver. Die Tetraammonium-Verbb. gehen schon bei gewöhnlicher Temp. unter NH_3-Entw. in die Triammonium-Verbb. über, die bei gelinder Wärme ebenfalls NH_3 abgeben und dann die sehr beständigen Diammonium-Verbb. bilden. Beim Erhitzen im Röhrchen liefern die Ammonium-Uranyl-Verbb. unter Verfärbung UO_2 und Ammoniumsulfat. Beim Erwärmen im trockenen Luftstrom bildet sich statt des Uranooxyds das Oxyd U_3O_8, während die Wandungen des Gefäßes durch Anflüge von Ammoniumsalz beschlagen. Nach der Beständigkeit geordnet ergeben die Tetraamoniumuranyl-Verbb. die Reihenfolge: Sulfat, Fluorid, Nitrat, Acetat, Chlorid, Bromid, Jodid. — In k. W. werden die Ammonium-Uranyl-Verbb. unter Abscheidung eines gelben Nd. zers., während sich die überstehende Fl. nach einiger Zeit gelb färbt. Beim Kochen mit W. wird das Filtrat fast farblos, enthält aber noch geringe Mengen von U. Es bleibt also in beiden Fällen ein Teil des Metalls in l. Verb. Die Umwandlung erfolgt nach den Gleichungen: I. $(UO)_2(NH_3)_2R_2 + 2H_2O = (UO_2)(OH)_2 + 2(NH_4)R$, und II. $(UO_2)(NH_3)_2R_2 + 3H_2O = (NH_4)_2U_2O_7 + (UO_2)R_2 + 4NH_4R$. Mit fl. NH_3 geben die Di- und Tri- sofort die Tetraammonium-Verbb., die nur unter 10° zu entstehen und zu existieren vermögen. Von Säuren werden die Ammonium-Uranyl-Verbb. unter B. von Uranyl- und Ammoniumsalz leicht gel. Alle Ammonium-Uranyl-Verbb. sind wahrscheinlich Ammoniumsalze, in denen ein Teil des H durch das Uranyl ersetzt ist, z. B. $(NH_3)_2UO_2Cl_2$. Von Unruh (*Dissert.*, 42).

E. *Uranylnitrat-Ammoniake und Ammoniumuranylnitrat.* — So lies auf S. 1083 im letzten Absatz und füge dann an [Verb. E. auf S. 1083 wird E, d)]:

a) $(UO_2)(NO_3)_2,2NH_3$. — 1. Man läßt $(UO_2)(NO_3)_2,2NH_3,C_4H_{10}O$ längere Zeit in der Leere stehen. — 2. Man leitet in eine durch Kochen wasserfrei erhaltene Lsg. von $(UO_2)(NO_3)_2$ in Amylalkohol trockenes NH_3 bis zur Entfärbung, saugt den eigelben flockigen voluminösen Nd. unter Ausschluß feuchter Luft ab, breitet ihn auf einer Thonplatte aus und trocknet in der Leere über H_2SO_4. Das durch Amylalkohol stark verunreinigte Prod. wird bei häufigem Evakuieren und Erneuern der H_2SO_4 allmählich rein, wenn man es 2 Monate im luftverdünnten Raum stehen läßt. — 3. Den nach (2) entstehenden Nd. befreit man durch Kochen mit Ae. von Amylalkohol und läßt den Ae. in der Leere verdunsten. — Gelbes amorphes Pulver. Von Unruh (*Dissert.*, 16).

		Von Unruh nach (1)	Mittel	(2)	Mittel
UO_2	63.21	63.07, 63.07 63.06	63.07	63.05, 63.13, 63.18	63.12
NO_3	28.87	28.89, 28.90	28.90	28.95, 28.99, 28.88	28.94
NH_3	7.92	7.87, 7.82, 7.74	7.82	7.83, 7.86, 7.87	7.85
$(UO_2)(NO_3)_2,2NH_3$	100.00		99.79		99.91

	Von Unruh (3)	Mittel
UO_2	62.84, 62.86	62.85
NO_3	28.86, 28.84	28.85
NH_3	7.84, 7.87	7.86
$(UO_2)(NO_3)_2,2NH_3$		99.56

b) $(UO_2)(NO_3)_2,3NH_3$. — Aus a) in NH_3-Atmosphäre. Nur ätherhaltig [vgl. unter U und C (S. 1561)] dargestellt. Von Unruh (*Dissert.*, 19).

c) $(UO_2)(NO_3)_2,4NH_3$. — Aus a) und fl. NH_3. Nur ätherhaltig [vgl. unter U und C (S. 1561)] dargestellt. Von Unruh (*Dissert.*, 20).

d) *Ammoniumuranylnitrat* $(NH_4)(UO_2)(NO_3)_3$. — Hier folgt Abschnitt E. von S. 1083 u. 1084.

Uran und Schwefel.

II. Uran, Schwefel und Sauerstoff. A. *Uranoxysulfide.* b) $(UO_2)S$. *Uranylsulfid.* — Zu S. 1089, Z. 2 v. u. in diesem Abschnitt. — Zerfällt in der Wärme ganz glatt in UO_2 und Schwefel. Zimmermann (*Ann.* **204**, (1880) 204).

C. *Uransulfate.* b) *Uranosulfate.* β) *Normal.* $U(SO_4)_2,xH_2O$. — Zu S. 1093, Z. 3 des dritten Absatzes v. u. — Von den beiden existierenden Hydraten mit 8 und mit 9 Mol. H_2O ist das erstere das beständigere. G. Wyrouboff (*Bull. soc. franç. minér.* **32**, (1909) 340; *C.-B.* **1910** I, 508). — Über die Gleichgewichtserscheinungen zwischen den Hydraten des Uranosulfats β^2) und β^3): Giolitti u. Bucci (*Z. Elektrochem.* **12**, (1906) 823).

Auf S. 1093 ist vor b,β^1) einzufügen:

β^0) *Wasserfrei.* [S. a. unter β^2) und β^3) (S. 1094 und 1095).] — Erhitzt man allmählich, so oxydieren sich von beginnender Rotglut an die oberen Schichten zu $(UO_2)SO_4$, die unteren verlieren SO_2, und das UO_2 geht teils in U_3O_8, teils in U_2O_5 über. Reibt man überschüssiges $(UO_2)SO_4$ mit $Ca_3(PO_4)_2$ zusammen, erhitzt einige Minuten auf Rotglut und nimmt die erkaltete M. mit W. auf, so findet sich im Filtrat $CaSO_4$; Uranylphosphat ist nicht gebildet, aber eine gewisse Menge U_2O_5 entstanden. Ähnlich verhält sich $CaCO_3$; wird das Glühen lange genug fortgesetzt, so bildet sich $CaUO_4$ in sehr kleiner Menge. W. Oechsner de Coninck (*Bull. Acad. Belg.* **1908**, 993).

β^3) *Mit 8 Mol. H_2O.* — Zu S. 1096, Z. 6 v. o. — Die Oxydation von Uranosulfat-Lsgg. durch Luft wird durch Zusatz von überschüssiger H_2SO_4 bedeutend verlangsamt, und zwar ist die Geschwindigkeit der Oxydation dem Quadrat der Konzentration der H-Ionen nahezu umgekehrt proportional. [Über das Oxydations-Reduktionspotential vgl. C.-B. und Original.] Mac Coy u. Bunzel (*J. Am. Chem. Soc.* **31**, 367; *C.-B.* **1909** I, 1438).

d) *Uranylsulfate.* β) *Normal.* $(UO_2)SO_4$. β^1) *Wasserfrei.* — Zu S. 1097, Z. 3 von Abschnitt d,β^1). — Durch mehrstündiges Erhitzen von β^3) auf 300°. A. von Unruh (*Einw. von trocknem NH_3 auf wasserfreie Uranylsalze*, *Dissert.*, *Rostock* **1909**, 39).

Zu S. 1097, Ende von Abschnitt d,β^1). — Entwickelt bei starkem Erhitzen im trocknen H-Strom SO_2 und hinterläßt schwarzes UO_2 [s. dieses]. Oechsner de Coninck. Unl. in Ae., Benzol, Amylalkohol usw. Von Unruh (*Dissert.*, 30).

β^3) *Mit 3 Mol. H_2O.* — Zu S. 1098, Z. 6 des zweiten Absatzes. — Absorptionsspektrum der Lsg.: Jones u. Strong (*Physikal. Z.* **10**, 499; *Am. Chem. J.* **43**, 97, 224; *C.-B.* **1909** II, 961; **1910** I, 2058).

Zu S. 1098, Z. 7 des zweiten Absatzes. — Verliert bei 105° bis 110° 2 Mol. H_2O, bei höherer Temp. ein wenig H_2SO_4; bei Dunkelrotglut bildet sich UO_3, bei Hellrotglut UO_2, das bei dieser Temp. allmählich unter einige Zeit dauerndem Erglühen in U_3O_8 übergeht. Oechsner de Coninck.

Zu S. 1098, Z. 22 v. u. — Zerfällt beim starken Erhitzen mit H in schwarzes braunstichiges UO_2 nach: $(UO_2)SO_4 + 2H_2 = UO_2 + SO_2 + 2H_2O$. Oechsner de Coninck (*a. a. O.*, 992).

Zu S. 1099, Z. 9 v. o. — Gefrierpunktserniedrigungs-Bestt. ergaben nach C. Dittrich (*Z. physik. Chem.* **29**, (1899) 465; *Dissert.*, 27):

Mol. in 1 l	$^1/_2$	$^1/_4$	$^1/_8$	$^1/_{16}$	$^1/_{32}$
Gefrierp.-Erniedr. °	0.968	0.479	0.256	0.134	0.074°
Mol.-Gew.	430.0	390.7	347.8	324.5	290.3
Dissoziationsgrad	—0.14	—0.06	0.05	0.13	0.26

Zu S. 1099, Z. 10 v. o. — Elektrische Leitfähigkeit (v = Verd. in l, bezogen auf 1 g-Äq. des Salzes, μ = äq. Leitfähigkeit (Mittelwert aus 2 Bestt.)) nach Dittrich (*a. a. O.*, 453 u. 11):

v	1	2	4	8	16	32	64	128	256	512	1024	2048	4096
μ	10.69	13.22	16.02	19.23	23.89	30.01	38.91	49.92	63.55	79.89	96.98	122.8	142.0

Die elektrische Leitfähigkeit beträgt nach A. P. West u. H. C. Jones (*Am. Chem. J.* **34**, (1910) 537) [Temp.-Koeffizienten im Original]:

v	16	32	128	512
μ_v 35°	90.1	115.9	155.0	219.0
μ_v 50°	110.5	130.5	185.0	264.3
μ_v 65°	131.3	162.8	213.7	303.7

— Bei mehrwöchiger Einw. von $Ca_3(PO_4)_2$, $CaCO_3$, $MgH_2(CO_3)_2$ auf die wss. Lsg. findet merkliche Umsetzung statt. Oechsner de Coninck (*Bull. Acad. Belg.* **1909**, 295, 838; *C.-B.* **1909** II, 1529).

III. Uran. Schwefel und Stickstoff. C. *Uransulfat-Ammoniake und Ammoniumuransulfate.* — So lies im letzten Absatz auf S. 1102.

b) *Uranylsulfat-Ammoniake und Ammoniumuranylsulfate.* — So lies auf S. 1103 unter b) und fahre dann fort:

b[1]) $(UO_2)SO_4,xNH_3$. α) *Mit 2 Mol. NH_3.* — Durch mäßiges Erwärmen von β). — Gelbes Pulver. — Gef. 67.53 u. 67.56 (Mittel 67.45)% UO_2, 23.83 u. 23.85 (Mittel 23.84) SO_4, 8.41 u. 8.39 (Mittel 8.40) NH_3 (ber. 67.62, 23.91, 8.47). Von Unruh (*Dissert.*, 40).

β) *Mit 3 Mol. NH_3.* — Man bringt $(UO_2)SO_4$ in eine NH_3-Atm., wobei es sofort fahl gelb, später schön gelb, nach 24 Stunden orangefarben wird, vorteilhaft unter ganz schwachem Erwärmen und läßt das Prod. (vermutlich Gemenge von β) und γ)) über H_2SO_4 im Exsikkator, bis der Geruch nach NH_3 verschwunden und das Gewicht konstant ist. — Gef. 64.37 u. 64.81 (Mittel 64.59)% UO_2, 22.98 u. 22.87 (Mittel 22.92) SO_4, 12.14 u. 12.13 (Mittel 12.14) NH_3 (ber. 64.88, 22.93, 12.19). Von Unruh (*Dissert.*, 39).

γ) *Mit 4 Mol. NH_3.* — Durch Behandeln von wasserfreiem $(UO_2)SO_4$ oder α) oder β) mit fl. NH_3 im Weinhold'schen Gefäß. — Tief orangefarbenes amorphes Pulver. Beständiger als alle die entsprechenden Halogen-Verbb. — Gef. bei 5° 62.27 u. 62.22 (Mittel 62.25)% UO_2, 21.98 u. 21.90 (Mittel 21.94) SO_4, 15.49 u. 15.49 NH_3 (ber. 62.35, 22.04, 15.61). Von Unruh (*Dissert.*, 40).

b[2]) *Ammoniumuranylsulfate.* — Nun folgt der Abschnitt b) von S. 1103.

Uran und Fluor.

I. Uranfluoride. A. *Allein.* c) *Urantetrafluorid. Uranofluorid.* UFl_4. α) *Wasserfrei.* — Zu S. 1107, Z. 21 v. u. — 1°. Wird bei der Darst. von UFl_6 [siehe dieses] aus UCl_5 und Fl gebildet. — Ausbeute 0.70 bzw. 0.65 statt 0.68 bzw. 0.65 g. O. Ruff u. A. Heinzelmann (*Z. anorg. Chem.* **71**, (1911) 69 [II]).

Zu S. 1107, Z. 5 v. u. — Rein smaragdgrün. Ruff u. Heinzelmann.

d) *Uranhexafluorid. Uranifluorid.* UFl_6. — Zu S. 1108, hinter Z. 1 dieses Abschnitts. — Die Angabe Ditte's [die von ihm angegebene Bildungsweise ist mit 1. zu bezeichnen] beruht auf einem Irrtum. [Vgl. unten bei B. die Angabe von Smithells.] Ruff u. Heinzelmann (II, 63). — 2. Aus [α] UCl_5 durch Einw. von Fl in einem durch CO_2-A.-Gemisch gekühlten Platinrohr. [Apparatur im Original.] Ausbeute etwa 30% der Theorie. O. Ruff mit A. Heinzelmann (*Ber.* **42**, (1909) 495 [I]). [β] Die Rk. erfolgt nach der Gleichung $2UCl_5 + 5Fl_2 = UFl_4 + UFl_6 + 5Cl_2$. Man stellt in einem Moissan'schen Apparate Fl dar, leitet es in ein mit UCl_5 beschicktes Platinrohr und sorgt durch Einschaltung einer leeren vertikalen Kupfervorlage als Staubfang dafür, daß mit dem Fl kein NaFl (das zur Entfernung der vom Fl mitgerissenen HFl dient) in das Platinrohr gelangt, wo es sonst das entstehende UFl_6 in Form einer sehr beständigen Doppel-Verb. bindet. Über dem vorderen, das UCl_5 (etwa 3 g) enthaltenden Teile des 60 cm langen, 1 cm weiten, am Ende auf 0.3 cm verjüngten Platinrohrs bringt man einen etwa 20 cm langen Kühler an, der während der Fluorierung des UCl_5 mit A.-CO_2-Mischung auf —40° bis —50° gehalten wird. Hinter diesem befindet sich auf demselben Rohr noch ein zweiter, etwa 30 cm langer Kühler mit einer ebensolchen Kältemischung, um zu verhindern, daß das äußerst leicht flüchtige UFl_6 zu früh in die nun folgende, an das verjüngte Ende angeschlossene, auf —78° gekühlte Glasvorlage gelangen kann, in der es mit dem Glase reagieren würde. Die Glasvorlage ist gegen das Eindringen von Luftfeuchtigkeit durch ein Trockenrohr mit geschm. KFl geschützt und gestattet auch, den Verlauf des Prozesses zu verfolgen. Nimmt die Menge des in der Vorlage als hellgelbe Fl. sich sammelnden Cl nicht mehr zu, so ist die Rk. beendigt, bei Betreibung des Fl-Apparats mit etwa 4 Amp. in etwa einer Stunde. Zur Trennung des gebildeten UFl_6 vom UFl_4 läßt man nach Entfernung der Kühler das Platinrohr zunächst Zimmer-Temp. annehmen, verschließt das weitere Ende mit einem passenden, zu einer Spitze ausgezogenen Glasröhrchen und destilliert das UFl_6 in eine in fl. Luft befindliche Glasvorlage, die an das verjüngte Ende des Platinrohrs angeschlossen ist und mit Hilfe eines seitlichen Ansatzes durch eine Wasserstrahlpumpe evakuiert werden kann. Man evakuiert bis etwa 15 mm und läßt dann durch das (nunmehr abgebrochene und mit Schlauch und Quetschhahn versehene) Glasröhrchen scharf (mit P_2O_5) getrocknete Luft, etwa 100 Blasen in der Minute, eintreten. [Weitere Einzelheiten über die Apparatur im Original.] Bei der sofort beginnenden, zweckmäßig durch gelindes Erwärmen des Platinrohrs beförderten Destillation scheidet sich das UFl_6 neben etwas gelbem festen Cl als kristallinisches Sublimat in der Vorlage ab. Nach Beendigung der Destillation (etwa 30 Minuten) sperrt man den Hahn nach der Luftpumpe ab, bringt die Vorlage in ein A.-CO_2-Gemisch von —33°, verdoppelt die Geschwindigkeit des eingesaugten Luftstroms, pumpt nochmals kurze Zeit zur Entfernung von Spuren von Cl und $SiFl_4$, gleicht durch Lufteinlassen den Druck im Apparate aus, bringt nach Entfernung der Kältemischung schnell auf Zimmer-Temp. und füllt die Substanz in tarierte Platinröhrchen um. [Näheres darüber im Original.] Im Platinrohr verbleibt bei richtigem Arbeiten rein smaragdgrünes, von Cl und 6-wertigem U völlig freies UFl_4. Ausbeute 36% und 38% (ber. 42.4). Ruff u. Heinzelmann (II, 67). — 3. Wird auch aus UCl_5 und wasserfreiem HFl gebildet [Näheres im Original], läßt sich so aber kaum in reinem Zustande erhalten. Gar kein UFl_6 wird gebildet, wenn man Fl in eine Suspension von UCl_5 in fl. Cl längere Zeit, etwa eine Stunde, einleitet. Ruff u. Heinzelmann (II, 71). — 4. Man bringt zwischen das Platinrohr [s. (2)], das hier nur am hinteren verjüngten Ende einen CO_2-Kühler (etwa —70°) trägt, und in dessen vorderem Ende ein etwa 12 cm langes Porzellanschiffchen mit etwa 1.8 g UC_2 sich befindet, und die kupferne Staubfangvorlage des Fl-Entwicklungsapparats [s. bei (2)] ein kleines Glasgefäß, das etwa 1 bis 2 ccm völlig trocknes fl. (als Katalysator dienendes) Cl enthält und mit A.-CO_2-Gemisch auf —78° gekühlt wird. Nach Entwicklung eines kräftigen Fl-Stroms und Andichten des Platinrohrs leitet man die Rk., nachdem Kühler und Glasvorlage mit A.-CO_2-Gemisch gekühlt sind, durch mäßiges Erwärmen der die Spitze des Porzellanschiffchens tragenden Stelle des Platinrohrs ein. Die Rk. ist

(bei 1.8 g UC_2 und $3^1/_2$ bis 4 Amp. im Fl-Entwickler) nach etwa dreiviertel Stunden beendigt, worauf man noch etwa 10 Minuten weiter Fl entwickelt und dann das gebildete UFl_6 wie bei (2) destilliert. Ausbeute 85 und 94%. Ruff u. Heinzelmann (II, 72). — Nach (2,α) farblose (bis schwach gelbliche, Ruff u. Heinzelmann (II, 80)) glänzende monokline Kristalle, mit schwacher Doppelbrechung und schiefer Auslöschung im polarisierten Licht. Ruff, Heinzelmann (I, II). $D.^{20.7}$ 4.68, Mol.-Vol. 75.4. DD. in sd. S (448°) 11.7 (ber. 12.16), Mol.-Gew. 338 (ber. 352.8), wonach der Dampf bei der angegebenen Temp. aus einzelnen Mol. besteht. Ruff u. Heinzelmann (II, 80). Raucht stark an der Luft. Ruff, Heinzelmann (I, II). Sublimiert beim Erhitzen ohne zu schmelzen, unter vermindertem Druck schon bei Zimmer-Temp. Zeigt bei 20° schon mehr als 10 mm Dampfdruck. Ruff mit Heinzelmann (I). Dampfdruck bei 0° 48 mm, 20° 129 mm, 56° 760 mm. Mittlere Verdampfungswärme zwischen 42° und 57°: 29.4 cal. für 1 g UFl_6, 10360 cal. für 1 Mol. Schmp. 69.2°, Dampfdruck dabei etwa 2 Atm. Ruff u. Heinzelmann (II, 75). — Sehr hygroskopisch. Chemisches Verhalten der Dämpfe des UFl_6: H reduziert schon in der Kälte sofort zu UFl_4 unter B. von HFl. Trockne Luft, O, N, Cl, J, CO_2 wirken nicht ein; fl. Cl (ebenso Br) löst beträchtlich. S bildet US_2 und UFl_4 unter gleichzeitiger Entw. eines farblosen übel riechenden Gases, das sich in einer mit fl. Luft gekühlten Vorlage zu einer weißen pulvrigen, bei —135° schm., bei —40° sd. M. kondensieren läßt (wahrscheinlich handelt es sich um ein neues Schwefelfluorid). P reduziert schon in der Kälte, amorpher C, As und Si beim Erwärmen zu UFl_4 unter B. von PFl_5, CFl_4(?), $AsFl_3$, $SiFl_4$. Na bedeckt sich mit einer weißen Haut und reagiert beim Erwärmen unter Feuererscheinung; Cu und Ag werden erst beim Erwärmen schwach angegriffen; stärker reagieren beim Erhitzen Pb (das schon in der Kälte seinen Metallglanz verliert), Sn, Zn, Fe und Al; Hg überzieht sich schon in der Kälte mit einer dicken grauen Haut; Pt und Au wirken weder in der Kälte noch in der Wärme erheblich. — Die Verb. reagiert mit Glas schon bei Ggw. von Spuren H_2O, das wohl katalytisch wirkt, unter B. von $SiFl_4$ und einem Uranoxyfluorid. Ruff, Heinzelmann (I; II, 80). — Gibt mit trocknem Benzol (ebenso Toluol und Xylol) unter Zischen HFl mit gleichzeitiger Abscheidung von C und B. einer mit verd. Säuren H entwickelnden U-Verb., mit A. oder Ae. in lebhafter Rk. HFl und Abscheidung von gelbem $(UO_2)Fl_2$. — Fast unl. in CS_2; reagiert aber mit trocknem CS_2 langsam, indem es unter Übergang in UFl_4 oberflächlich grün färbt; bildet mit feuchtem CS_2 in ziemlich lebhafter Rk. ein übel riechendes, an S_2Cl_2 erinnerndes Gas. Unl. in Paraffinöl, das die Verb. langsam unter C-Abscheidung zers. L. in W. mit gelblich grüner Farbe. L. in symmetrischem Tetrachloraethan (bestes Lsg.-Mittel für die Verb.), Chloroform, CCl_4, Nitrobenzol. — Die wss. Lsg. gibt mit NH_3 Ammoniumuranat und NH_4Fl. NH_3-Gas färbt die gelbe Lsg. in Tetrachloraethan grün unter gleichzeitiger Ausscheidung einer flockigen Substanz, die vierwertiges U, Fl, NH_3 enthält und im Gegensatz zu UFl_4 ll. in verd. H_2SO_4 ist. NO färbt die Lsg. blaugrün. CO ist ohne Wrkg. $AsCl_3$ fällt einen rostbraunen Nd., l. im Überschuß des Fällungsmittels. Ruff u. Heinzelmann (II, 80).

		Ruff u. Heinzelmann			
	nach	(2,α)		(2,β)	
U	67.6	68.2		67.9	68.1
Fl	32.4	21.8	31.9	31.4	31.5
UFl_6	100.0	100.0		99.3	99.6

B. *Uranifluorid-Fluorwasserstoff.* UFl_6,2HFl. — Zu S. 1108, Z. 8 dieses Abschnitts. — Die von Ditte angegebene Rk.-Gleichung entspricht nicht den Tatsachen, vielmehr entstehen allein UFl_4 und UO_2Fl_2 (ohne B. von H) nach der Gleichung: $U_3O_8 + 8HFl = UFl_4 + 2UO_2Fl_2 + 4H_2O$. Smithells (*J. Chem. Soc.* **43**, (1883) 125).

II. Uran, Fluor und Sauerstoff. B. *Uranylfluorid.* $(UO_2)Fl_2$. a) *Wasserfrei.* — Zu S. 1109, Z. 1 v. o. — 5. Man engt käufliches Uranylacetat auf dem Wasserbad wiederholt mit HFl ein, dampft nach völliger Verdrängung der Essigsäure mehrmals mit W., schließlich zur Trockne ein und stellt längere Zeit in den Vakuumexsikkator. — Gelbes Pulver. A. von Unruh (*Einw. von trocknem NH_3 auf wasserfreie Uranylsalze, Dissert., Rostock* **1909**, 37).

Zu S. 1109, Z. 8 v. o. — Unl. in Ae. und Amylalkohol. Von Unruh.

III. Uran, Fluor, Stickstoff und Sauerstoff. — Gleich hier hinter lies auf S. 1110:

A^0. *Uranylfluorid-Ammoniake.* $(UO_2)Fl_2$,xNH_3. a) *Mit 2 Mol. NH_3.* — Bei mäßigem Erwärmen von b) unter Aufhellen der Farbe. — Gelbes Pulver. — Gef. 78.87 u. 78.94 (Mittel 78.91)% UO_2, 10.95 u. 10.98 (Mittel 10.97) Fl, 9.82 u. 9.82 (Mittel 9.82) NH_3 (ber. 79.04, 11.06, 9.90). Von Unruh (*Dissert.*, 38).

b) *Mit 3 Mol. NH_3.* — Man läßt trocknes NH_3 auf $(UO_2)Fl_2$ einwirken, wodurch die M. sofort gelb und nach einigen Stunden orangerot wird, und läßt im Exsikkator, bis der NH_3-Geruch verschwunden ist und das Gewicht konstant bleibt. — Orangerotes Pulver. — Gef. 75.19 u. 75.16 (Mittel 75.18)% UO_2, 10.45 u. 10.44 (Mittel 10.45) Fl, 13.91 u. 14.05 (Mittel 13.98) NH_3 (ber. 75.31, 10.54, 14.15). Von Unruh (*Dissert.*, 37).

c) *Mit 4 Mol. NH_3.* — Aus fl. NH_3 und $(UO_2)Fl_2$ oder a) oder b) im Weinholdschen Gefäß. — Tief orangerotes amorphes Pulver. Beständiger als die entsprechenden Cl- und Br-Verbb. — Gef. bei 0° bis 5° 71.81 u. 71.82 (Mittel 71.82)% UO_2, 9.99 u. 9.96 (Mittel 9.98) Fl, 17.88 u. 17.91 (Mittel 17.90) NH_3 (ber. 17.92, 10.07, 18.01). Von Unruh (*Dissert.*, 38).

Uran und Chlor.

I. Uranchloride. B. UCl_4. *Urantetrachlorid. Uranochlorid.* α) *Darstellung von kristallisiertem UCl_4.* — Zu S. 1112, Z. 4 v. o., Darst. (3). — Man braucht UCl_4 nicht von oxydischen Prodd. abzudestillieren, wenn die Temp. nicht zu hoch ist. Man erhitzt UO_2 oder U_3O_8 auf 230° bis 250° in S_2Cl_2 und läßt in trocknem Cl erkalten. S setzt sich in der Röhre über den Schiffchen ab. In diesen bleibt fast das gesamte UCl_4. Selbst bei beträchtlichen Mengen UO_2 oder U_3O_8 bilden sich keine oxydischen Prodd. Das Verf. ist dem mit Cl und SCl_2 vorzuziehen. F. Bourion (*Ann. Chim. Phys.* [8] **11**, (1910) 58).

Zu S. 1112, Z. 11 v. o., Darst. (5). — Ist am leichtesten rein zu erhalten durch mehrstündiges Erhitzen von UO_2 mit CCl_4 auf 250°. A. Michael u. A. Murphy jr. (*Am. Chem. J.* **44**, 384; *C.-B.* **1910** II, 1865).

γ) *Eigenschaften.* — Zu S. 1112, Z. 4 des letzten Abschnitts. — Die Schmelze leitet den elektrischen Strom unter Zers. vorzüglich, auch unter H. Die Ausbeute an U ist spärlich, wohl wegen sekundärer B. eines niedrigen Chlorids. Darauf deutet, daß der nach der Elektrolyse bleibende Rückstand sich in W. mit tief dunkelroter Farbe löst. Diese Lsg. wird unter Durchlaufen verschiedener Farbentöne bald grün und gibt mit NH_3 einen im ersten Augenblick schwarzen Nd., der bald unter Entw. von H grün wird. Das U scheidet sich als eisengraues Pulver, das u. Mk. unregelmäßige Umrisse oder skelettartige Gebilde zeigt, in der Schmelze und in baumartigen Auswüchsen, die an der Luft bald messinggelb anlaufen, an der Platindrahtkathode ab. W. Hampe (*Chem. Ztg.* **12**, (1888) 106).

Zu S. 1113, Z. 8 des zweiten Absatzes. — Bei der Zers. durch W. entstehen HCl und (je nach den Vers.-Bedingungen) UO_2,UCl_4 und $5UO_2,UCl_4$ [s. diese]. J. Aloy (*Recherches sur l'Uranium et ses composés, Thèse* No. **21**, *Paris* **1901**, 19).

Zu S. 1113, Z. 6 v. u. im zweiten Absatz. — HCl vermehrt die Löslichkeit in Wasser. Aloy (*Thèse*, 29).

Zu S. 1113, Ende des Abschnitts B. — Gef. nach (3) aus UO_2 (und U_3O_8) 62.88 (62.64)% U, 37.22 (37.37) Cl (ber. 62.68, 37.32), Bourion; nach (5) 37.2% Cl (ber. 37.2). Michael u. Murphy Jr.

D. UCl_6. *Uranhexachlorid.* — Zu S. 1115, Z. 2 dieses Abschnitts. — 1. Man behandelt Uranoxyde im versiegelten Rohr mit S_2Cl_2. G. M. Ross (*Bull. Colorado School of mines*, März **1909**; *Metall.* **7**, (1910) 7). — 2. Ist am leichtesten rein zu erhalten bei mehrstündigem Erhitzen von UO_3 bzw. U_2O_8 mit CCl_4. Michael u. Murphy jr. — Nicht flüchtig. Zers. sich beim Erwärmen. W. zers. unter B. von $(UO_2)Cl_2$. Ross. — Gef. 42.5% Cl (ber. 42.6). Michael u. Murphy jr.

III. Uran, Chlor und Sauerstoff. A. *Uranooxychloride.* — Gleich hier hinter ist auf S. 1116, Z. 1 v. o., einzufügen:

a⁰) UO_2,UCl_4,H_2O. — Man dampft UCl_4-Lsg. in trockner Leere bei tiefer Temp. ein, löst den nicht kristallisierbaren zerfließlichen grünen Rückstand in A., fügt Ae. im Überschuß hinzu, wäscht den Nd. mehrmals mit wasserfreiem Ae. und trocknet schnell in der Leere. — Hellgrüner kristallinischer Nd. Zl. in W. Die Lsg. krist. nicht und läßt beim Erhitzen ein schwarzes basisches Salz fallen. Aloy (*Thèse*, 19).

	Berechnet	Aloy Gefunden		
U	71.4	71.8	71.0	71.5
Cl	21.1	20.9	21.1	21.2

c) $5UO_2,UCl_4,10H_2O$. — Zu 1116, Darst. (1) unter III,A,c). — Konz. man UCl_4-Lsg. durch Erhitzen, so wird sie braun und läßt ein schwarzes Pulver fallen. Berzelius. Verd. man die Fl. genügend und erhitzt sehr gelinde, so ist der Nd. kristallinisch; bei plötzlicher Steigerung der Temp. amorph und voluminös. Aloy (*Thèse*, 20). — Sehr wenig oxydabel. Unl. in W. Waschen mit h. W. führt in UCl_4 über. Aloy.

	Berechnet	Aloy Gefunden		
U	74.9	75.8	75	
Cl	7.3	7.8	6.9	
H_2O	9.4	9.5	9.3	9.3

Zu S. 1116, Darst. (2) unter III,A,c). — S. aber unter d).

Auf S. 1116 ist am Schluß von Abschnitt III,A. anzufügen:

d) *Von wechselnder und unbestimmter Zusammensetzung.* — Verfährt man nach (2) unter c), so wechselt die Zus. des Nd. mit den Vers.-Bedingungen, besonders mit der Konz. der Fl. Aloy (*Thèse*, 20). — Fügt man A. zu wss. UCl_4-Lsg., so fällt unter dem Einfluß des Sonnenlichts ein amorphes Oxychlorid von schlecht definierter Zus., während der A. in Aldehyd übergeht. Bei zu langer Einw. des Sonnenlichts bildet sich am Rohr ein schwarzer fast völlig aus Uranohydroxyd bestehender Anflug. Aloy (*Thèse*, 21).

B. *Uranylchlorid.* $(UO_2)Cl_2$. a) *Wasserfrei.* — Zu S. 1116, Z. 9 von Abschnitt B. — 3. In amylalkoh. Lsg.: Man dampft käufliches Uranylacetat in einer Porzellanschale zuerst mit HCl, bis sämtliche Essigsäure verjagt ist,

dann 4 bis 6 mal mit W. zur Trennung von überschüssiger HCl auf ein kleines Vol. ein, löst die in der Leere nach kurzer Zeit erhaltenen gelbgrünen fluoreszierenden Tafeln in Amylalkohol und befreit durch Kochen völlig von Wasser. Von Unruh (*Dissert.*, 21).

Zu S. 1116, Z. 12 von Abschnitt B. — Bei trockner Aufbewahrung sehr beständig. [Verhalten der Lsg. s. unter b, δ).] Oechsner de Coninck (*Bull. Acad. Belg.* **1904**, 836). Schm. bei beginnender Rotglut und leitet dann den elektrischen Strom gut (bereits von Hittorf beobachtet) unter Abscheidung von kristallinischem schwarzen UO_2, unl. in HCl. Hampe.

Z. S. 1116, Z. 15 von Abschnitt B. — Über die Einw. von NH_3 auf die äth. Lsg. und auf die wasserfreie amylalkoh. Lsg. siehe $(UO_2)Cl_2,2NH_3,C_4H_{10}O$ auf S. 1147 und 1562.

b) *Wasserhaltig.* δ) *Wäßrige Lösung von* $(UO_2)Cl_2$. — Zu S. 1118, Z. 4 dieses Abschnitts. — Gefrierpunktserniedrigungs-Bestt. ergaben nach C. Dittrich (*Z. physik. Chem.* **29**, (1899) 465; *Dissert.*, 27):

Mol. auf 1 l	$^1/_2$	$^1/_4$	$^1/_8$	$^1/_{16}$	$^1/_{32}$
Gefrierp.-Erniedr.°	2.926	1.338	0.651	0.331	0.170
Mol.-Gew.	130.5	129.4	127.1	122.2	117.6
Dissoziationsgrad	0.81	0.83	0.85	0.90	0.95

— Elektrische Leitfähigkeit (v = Verd. in l, bezogen auf 1 g-Äq. des Salzes, μ = äq. Leitfähigkeit (Mittelwert aus 2 Bestt.)) nach Dittrich (*a. a. O.*, 453 u. 10):

v	4	8	16	32	64	128	256	512	1024	2048	4096
μ	74.94	83.76	90.62	97.85	104.4	111.2	119.6	128.0	137.9	149.5	164.3

Die elektrische Leitfähigkeit beträgt nach A. P. West u. H. C. Jones (*Am. Chem. J.* **44**, (1910) 536) [Temp.-Koeffizienten im Original]:

v		4	8	32	128	512	2048
μ_v	35°	220.4	253.5	301.4	342.0	379.4	418.5
μ_v	50°	274.6	318.9	380.3	439.4	491.1	546.8
μ_v	65°	333.2	387.8	473.2	548.5	610.6	693.7

Zu S. 1118, Ende von Abschnitt δ). — Fügt man zur Lsg. $AgNO_3$-Lsg. in sehr geringem Überschuß, filtriert von dem käsigen Nd., der U enthält, und verdampft die Fl. auf dem Wasserbade, so enthält der Rückstand $(UO_2)(NO_3)_2$, rotes basisches Nitrat in geringer Menge und sehr wenig Uranylsilbernitrat. W. Oechsner de Coninck (*Bull. Acad. Belg.* **1909**, 743).

C. *Verbindungen mit Chlorwasserstoff.* a) $(UO_2)Cl_2,HCl,2H_2O$. *Uranylchlorid-Chlorwasserstoff.* — Zu S. 1118, Z. 3 des dritten Absatzes. — 2. Man leitet HCl längere Zeit in eine stark konz. auf 0° gehaltene Lsg. von UCl_4. Letzteres geht zunächst in Uranichlorid über. — Gelbe spiegelnde Kristalle. Aloy (*Thèse*, 30).

Zu S. 1118, Ende von Abschnitt C, a):

	Berechnet		Aloy Gefunden	
U	57.7	57.1	57.5	57
Cl	25.5	25.7	25.6	

Auf S. 1118 ist am Ende anzufügen:

c) *Uranylperchlorat.* $(UO_2)(ClO_4)_2,xH_2O$. α) *Mit 4 Mol.* H_2O. — Aus β) bei 100° über P_2O_5. — Gelb. Schm. bei 110° unter Zers. und hinterläßt einen roten Rückstand von UO_3 und Uranichlorid. R. Salvadori (*Soc. chim. ital.*, 4. und 18. Febr. **1912**; *Chem. Ztg.* **36**, (1912) 513).

β) *Mit 6 Mol. H_2O.* — Man behandelt Kaliumuranat mit der ber. Menge verd. Perchlorsäure, filtriert von $KClO_4$ ab, engt die gelbe Fl. stark ein, filtriert und läßt über P_2O_5 stehen. — Gelbe prismatische Kristalle. Schm. bei 90° in seinem Kristallwasser, das auch bei 100° festgehalten wird. Bei 110° über P_2O_5 gehen 2 Mol. H_2O fort. Salvadori.

IV. Uran, Chlor und Stickstoff. B. *Uranylchlorid-Ammoniake.* b) $(UO_2)Cl_2$, $4NH_3$(?). — Zu S. 1119, Ende von Abschnitt B, b). — Entsteht jedenfalls aus $(UO_2)Cl_2$ und fl. NH_3. Nur ätherhaltig dargestellt. [Vgl. unter U und C (S. 1562).]

Uran und Brom.

I. Uranbromide. B. UBr_4. *Urantetrabromid. Uranobromid.* a) *Wasserfrei.* — Zu S. 1120, Z. 16 von Abschnitt B, a). — Von Unruh (*Dissert.*, 28) erhielt nach (1) und (2) ein Gemisch von $(UO_2)Br_2$ und UBr_4.

Zu S. 1120, Schluß des ersten Absatzes von Abschnitt B, a). — Unl. in Alkohol. Von Unruh (*Dissert.*, 28).

II. Uran, Brom und Sauerstoff. — So lies auf S. 1121, Z. 1 unter Weglassung von „auch Stickstoff".

A. *Uranylbromid.* $(UO_2)Br_2$. a) *Wasserfrei.* — Zu S. 1121, Z. 2 v. o. — In Lsg. durch Behandeln von Verb. b) mit Amylalkohol, Dekantieren vom Kristallwasser und Erhitzen zum Sieden. — $(UO_2)Br_2,2C_4H_{10}O$ verliert in der Leere die größte Menge des Äthers. Von Unruh (*Dissert.*, 29). [Vgl. auch $(UO_2)Br_2,2C_4H_{10}O$ (S. 1563).]

Zu S. 1121, Schluß von Abschnitt A, a). — L. in Äther. Von Unruh (*Dissert.*, 28).

b) *Mit 7 Mol. H_2O.* — Zu S. 1121, Z. 8 von Abschnitt b). — 4. Man engt Uranylacetat mit HBr, darauf wiederholt mit W. auf dem Wasserbad ein und läßt die verd. schwach rote Lsg. in der Leere über H_2SO_4 einige Tage eindunsten. Von Unruh (*Dissert.*, 26).

Zu S. 1121, Z. 10 von Abschnitt b). — Gelbgrüne leicht zerfließliche große tafelförmige Kristalle, die sich nach kurzer Zeit durch Br-Ausscheidung schön rot färben. Von Unruh.

Zu S. 1121, Z. 8 v. u. im Abschnitt b). — Die wss. Lsg. färbt sich beim Konzentrieren dunkler und schließlich unter Abscheidung von Br rot. Von Unruh.

Zu S. 1121, Schluß von Abschnitt b). — Gef. nach (4) 48.61 u. 48.59% UO_2, 28.67 u. 28.61 Br. Von Unruh.

Auf S. 1121 füge hinter Abschnitt B. ein:

III. Uran, Brom und Stickstoff. A. *Uranylbromid-Ammoniake.* $(UO_2)Br_2,xNH_3$. a) *Mit 2 Mol. NH_3.* — 1. Man setzt $(UO_2)Br_2,2NH_3,C_4H_{10}O$ [S. 1563] einem trocknen Luftstrom aus. So fast frei von Ae. — 2. Man leitet trocknes NH_3 in eine wasserfreie amylalkoh. Lsg. von $(UO_2)Br_2$ [s. oben], wäscht den Nd. mit Ae., der frei von W. und A. ist, und vertreibt den Ae. (nahezu vollständig) im warmen Luftstrom. — Eigelb. — Gef. nach (2) 58.27 u. 58.29% UO_2, 34.32 u. 34.33 Br, 7.24 u. 7.26 NH_3 (ber. 58.33, 34.37, 7.30). Von Unruh (*Dissert.*, 30).

b) *Mit 3 Mol. NH_3.* — Man bringt Verb. a) längere Zeit in eine NH_3-Atm., dann bis zur Gewichtskonstanz und zum Verschwinden des NH_3-Geruchs in die Leere. — Gef. 56.16 u. 56.09% UO_2, 33.05 u. 33.10 Br, 10.47 u. 10.52 NH_3 (ber. 56.27, 33.16, 10.57). Von Unruh (*Dissert.*, 31).

c) *Mit 4 Mol. NH_3.* — Durch Behandeln von Verb. a) oder möglichst ätherfreiem $(UO_2)Br_2$ mit fl. NH_3 im Weinhold'schen Gefäß. — Tief orangerotes, amorphes Pulver. Nur unterhalb 5° unzers. haltbar. — Gef. 54.24 und 54.30% UO_2, 31.93 u. 31.95 Br, 13.55 u. 13.54 NH_3 (ber. 54.35, 32.03, 13.62). Von Unruh.

B. *Ammoniumuranylbromid.* $(NH_4)_2(UO_2)Br_4,2H_2O$. — Nun folgt Abschnitt C. von S. 1121.

Uran und Jod.

II. Uran, Jod und Sauerstoff, auch Stickstoff. — Diesen Abschnitt auf S. 1122 und 1123 lies folgendermaßen:

A. *Uranyljodid.* $(UO_2)J_2$. *Wasserfrei.* a) *Fest.* — Kann wie $(UO_2)Cl_2$ und $(UO_2)Br_2$ nicht dargestellt werden, da weder Joddampf noch HJ ein glühendes Gemenge von UO_2 und C verändern. Von Unruh. — Einw. von J-Dämpfen bei verschiedenen Tempp. auf UO_2 hat keinen großen Erfolg. Aloy. — 1. Durch Eintragen von Uranylacetat in wss. HJ erhält man eine Lsg. von $(UO_2)J_2$, die sich jedoch in UO_2, J und HJ zers., wenn man sie unter Zusatz von W. auf dem Wasserbade zur Trennung von Essigsäure und überschüssigem HJ erwärmt und konz. Läßt man die stark verd. Lsg., aus der die Essigsäure verjagt ist, in der Leere über H_2SO_4 verdunsten, so tritt nur teilweise Zers. ein. Nach einigen Tagen scheiden sich Kristalle ab. Von Unruh (*Dissert.*, 32). — 2. Man entwässert $(UO_2)(NO_3)_2,6H_2O$ über H_2SO_4 bis etwa zu $(UO_2)(NO_3)_2,3H_2O$, löst in wasserfreiem Ae., setzt dazu eine Lsg. von trocknem BaJ_2 in Ae. in geringem Überschuß, trennt die rote Lsg. vom ausgefallenen $Ba(NO_3)_2$ und verdunstet in der Leere nach Zusatz von abs. A., der die Verdunstung regelmäßiger macht. Aloy (*Thèse*, 30). — Nach (1) 2 bis 3 cm lange, außen durch Zers. in J und UO_2 dunkel gefärbte Nadeln, die beim Zerbrechen im Innern fluoreszierende gelbgrüne Farbe zeigen. Von Unruh. Nach (2) rote kristallinische M. An der Luft unter Freiwerden von J zers. Aloy. Durch A. oder Ae. wird die zers. Schicht abgelöst, doch tritt an der Luft alsbald wieder Zers. ein. Von Unruh. Zerfließlich. Die gelbe wss. Lsg. krist. beim Konzentrieren nicht. Ll. in A., Ae. und Benzol. Aloy. — Eine Analyse war wegen der starken Verunreinigung mit J nicht möglich. Von Unruh.

		Aloy	
		nach (2)	
UO_2	51.7	51.5	51.4
J	48.3	48.3	48.4
$(UO_2)J_2$	100.00	99.8	99.8

b) *In Lösung.* — 1. Man löst die nach (a) dargestellten Kristalle in Ae., nachdem Verunreinigungen, hauptsächlich J, durch kurzes Schütteln mit Ae. entfernt sind, schüttelt die Lsg. zur Trennung von W. mit trockenem, oft erneuertem $CaCl_2$ tüchtig durch, filtriert und entfernt durch allmählichen Zusatz von Na in kleinen Stücken den Rest des W., gel. $CaCl_2$ und sämtliches J als NaJ. — 2. Zu einer frisch bereiteten Lsg. von HJ setzt man entweder eine äq. Menge oder einen Überschuß von UO_3, filtriert im letztern Falle vom Ungelösten, schüttelt die Lsg. mit Amylalkohol im Scheidetrichter tüchtig durch, trennt die wss. Lsg. von der amylalkoh. und befreit diese durch Kochen vollständig von W. — Nach (1) gelbe Lsg., die nach kurzer Zeit braun wird. Von Unruh (*Dissert.*, 33).

B. *Uranjodate und -perjodate.* — Nun folgt Abschnitt II, A. von S. 1122 u. 1123.

C. *Uranyljodid-Ammoniake und Ammoniumuranyljodid.* a) *Uranyljodid-Ammoniake.* $(UO_2)J_2,xNH_3$. α) *Mit 2 Mol. NH_3.* — 1. Bei längerem Verweilen von $(UO_2)J_2,2NH_3,C_4H_{10}O$ in der Leere oder im trocknen Luftstrom.

So fast rein. — 2. Man leitet in wasserfreie amylalkoh. Lsg. von $(UO_2)J_2$ [S. 1555] trockenes NH_3, saugt den Nd. ab, wäscht mit Ae. und treibt den Ae. durch einen trocknen Luftstrom aus. — Gelber Nd. — Gef. nach (1) 48.23 u. 48.37 (Mittel 48.30)% UO_2, 45.39 u. 45.07 (Mittel 45.23) J, 5.94 u. 5.91 (Mittel 5.93) NH_3 (ber. 48.53, 45.39, 6.08); nach (2) 46.90 u. 46.95 (Mittel 46.93)% UO_2, 43.98 u. 43.96 (Mittel 43.90) J, 8.80 u. 8.81 (Mittel 8.81) NH_3. Von Unruh (*Dissert.*, 35). [Die Analysenzahlen zu (2) stimmen nicht für α), sondern für β). Peters.]

β) *Mit 3 Mol. NH_3.* — [Vgl. a. bei α).] — Man bringt α) in eine NH_3-Atm. und läßt bis zum Verschwinden des NH_3-Geruchs im H_2SO_4-Exsikkator. — Orangerotes Pulver. — Gef. 46.93 u. 46.96 (Mittel 46.95)% UO_2, 43.87 u. 43.89 (Mittel 43.88) J, 8.74 u. 8.77 (Mittel 8.76) NH_3 (ber. 47.09, 44.06, 8.85). Von Unruh (*Dissert.*, 36).

γ) *Mit 4 Mol. NH_3.* — Aus fl. NH_3 und α) im Weinhold'schen Gefäß. — Sehr unbeständig, zers. sich schon kurz über 5°. — Gef. bei 0° 45.60 u. 45.64 (Mittel 45.62)% UO_2, 42.66 u. 42.62 (Mittel 42.64) J, 11.34 u. 11.35 (Mittel 11.35) NH_3 (ber. 45.75, 42.79, 11.46). Von Unruh.

b) *Ammoniumuranyljodid.* — Hierher die Bemerkung unter B. auf S. 1123.

Uran und Phosphor.

II. Uran, Phosphor und Sauerstoff. C. *Uranphosphate.* — Gleich hier hinter lies auf S. 1124:

C⁰. *Körper von ungewissem Charakter.* — Urannitrat gibt mit Natriumtriphosphat eine gelbe amorphe schleimige Abscheidung. Das Filtrat zeigt beim beschleunigten Verdunsten in der Leere erst eine grießartige amorphe Abscheidung, dann nach einigen Tagen freiwilliger Verdunstung lange auskristallisierte Nadeln mit seitlichen Ansätzen. P. Glühmann (*Beiträge z. Kenntnis der Triphosphorsäure und ihrer Salze, Dissert., Berlin* **1899**, 42).

C¹. *Uranophosphate.* d) UO_2,P_2O_5. β) *Diuranoorthophosphat.* $U(HPO_4)_2$, xH_2O. β¹) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Zu S. 1125, Z. 5 von Abschnitt d, β), Ende von Darst. (1). — Der in UCl_4-Lsg. durch Na_2HPO_4 erhaltene Nd. läßt sich von überschüssigem Na_2HPO_4 selbst durch sehr zahlreiche Waschungen nicht befreien. J. Aloy (*Recherches sur l'Uranium et ses composés, Thèse* Nr. **21**, *Paris* **1901**, 26).

β²) *Mit 5 Mol. H_2O.* — Zu S. 1125, Z. 7 v. u. — Man verfährt wie beim Oxalat S. 1136 u. 1558], macht den gallertartigen Nd. durch wiederholtes Gefrierenlassen kristallinisch und wäscht. Zu dem Zwecke bringt man ihn nach der Methode von Williers im Probierrohr in eine Kältemischung aus Eis und NaCl, wobei sich der Nd. im mittleren Teile der Röhre sammelt, während die Teile nächst den Wänden nur aus Eis bestehen, und bringt das Rohr wieder in gewöhnliche Temp. Die Verb. setzt sich dann schnell ab unter Verminderung des ursprünglichen Vol. um $^3/_4$, während die graue Farbe völlig grün geworden ist. Das Gefrierenlassen wird vier- bis fünfmal hintereinander vorgenommen. — Erhitzt man amorphes Uranophosphat im geschlossenen Rohr etwa 100 Stunden auf 100°, so fällt es genügend zusammen, um gewaschen werden zu können, wird aber nicht kristallinisch. — Grüne mkr. Kristalle. Beständig an der Luft bei gewöhnlicher Temp. KOH und NaOH zers. unter Abscheidung von Uranohydroxyd. Unl. in H_2SO_4 und HCl von mittlerer Konz. L. in stark konz. HCl blau [vgl. UCl_4,$U(HPO_4)_2$ (S. 1557)]. Aloy.

	Berechnet		Aloy Gefunden	
U	45.9	45.4	46.0	
PO_4	36.4	36.0	36.5	
H_2O	17.2	18.6	17.4	17.1

IV. Uran, Phosphor und Chlor. — B. *Uranochloridphosphate.* — So lies im Abschnitt B. auf S. 1131, füge dann $UCl_4,U_3(PO_4)_4$ als a) an und ergänze:

b) $UCl_4,U(HPO_4)_2$. — Man verdampft vorsichtig die blaue Lsg. von $U(HPO_4)_2,5H_2O$ in stark konz. HCl. Zusatz von W. zur Lsg. fällt auch die Verb., aber gelatinös. — Dunkelgrüne längliche Prismen. Unveränderlich an der Luft bei gewöhnlicher Temp. Swl. in W., das aber Cl-Rk. gibt. KOH und NaOH zers. vollständig. Aloy (*Thèse*, 27).

	Berechnet	Aloy Gefunden	
U	58.9	58.6	58.5
Cl	17.5	18.2	18.0
PO_4	23.2	22.7	22.9

Uran und Kohlenstoff.

I. Urancarbide. A. U_2C_3. — So lies auf S. 1131, Z. 7 v. u. und schließe den betreffenden Abschnitt auf S. 1131 und 1132 an.

Zu S. 1132, Z. 11 v. o. — Urancarbid zerfällt in der Hitze beim Überleiten von N-H-Gemischen zu feinem Urannitrid enthaltenden Pulver, das als Katalysator für die Vereinigung von N und H zu NH_3 wesentlich wirksamer ist als reines Uran. F. Haber (*D. R.-P.* 229126 (1909); *C.-B.* **1911** I, 49).

Auf S. 1132 ist vor Z. 7 v. u. einzufügen:

B. UC_2. — 1. Man mischt durch Verbrennung Kohlenstoff mit einem U-Prod., das keinen Graphit mehr eingeschlossen hält. P. Lebeau (*Compt. rend.* **152**, (1911) 955). — 2. Läßt sich in dem Vakuumofen von Ruff (*Ber.* **43**, (1910) 1564) aus UO_2 und Zuckerkohle in ber. Mengen leicht erschmelzen. Man steigert die Temp. des Ofens langsam auf 2450° und läßt, sobald diese erreicht ist, erkalten. O. Ruff u. A. Heinzelmann (*Z. anorg. Chem.* **71**, (1911) 72). — Die metallographische Untersuchung der Prodd. nach (1) zeigte, daß dasjenige mit 8.40% C [s. unten bei den Analysen] merklich homogen war, und daß die Proben, die Graphit enthielten (es wurden solche mit 9.99, 9.42 und 9.60% C analysiert), aus einem einzigen C-haltigen Prod., in dem schöne Graphitkristalle enthalten waren, bestanden. Lebeau. Nach (2) fast graphitfrei. Schmp. 2425°. Ruff u. Heinzelmann.

	nach			Lebeau (1)						Ruff u. Heinzelmann (2)
		a)		b)		c)		d)	e)	f)	
U	90.85	92.83	92.47	91.67	91.66	91.69	91.45	91.22	91.06	91.06	
C	9.14	7.90	7.83	8.26	8.37	8.34	8.40	8.78	8.93	8.93	9.4
UC_2	100.00	100.73	100.30	99.93	100.03	100.03	99.85	100.00	100.00	100.00	

Die Analysen von Lebeau a), b) und c) stammen (je zwei von demselben Präparat) von 3 verschiedenen Proben nach (1); d), e) und f) wurden erhalten durch Umrechnung auf 100% nach Abzug von 1.86, 1.47 und 3.38% C, der als Graphit beigemengt war.

II. Uran, Kohlenstoff und Sauerstoff. B. *Uranacetate.* B^2. *Uranylacetate.* b) *Normal.* $(UO_2)(C_2H_3O_2)_2$. α) *Wasserfrei.* — Zu S. 1134, Z. 2 v. o. — 2. Darst. aus Uranylnitrat und Essigsäureanhydrid. [Näheres s. bei $(UO_2)(NO_3)_2$ (S. 1543).] L. Vanino (*Chem. Ztg.* **35**, (1911) 1006). — 3. In Lsg. durch einige Zeit dauerndes Behandeln von käuflichem Uranylacetat mit w. Amylalkohol, Filtrieren und Kochen der Lsg. Von Unruh (*Dissert.*, 24). — Nach (2) gelblich gefärbtes Kristallpulver. Vanino.

Zu S. 1134, Z. 4 v. o. — Gef. nach (2) 61.15, 61.04, 61.22% U (ber. 61.39). Vanino.

β) *Wasserhaltig.* β²) *Mit 2 Mol.* H_2O. — Zu S. 1134, Z. 17 v. u. — Diese Zahlen ergeben sich aus den folgenden Gefrierpunktserniedrigungs-Bestt. von C. Dittrich (*Z. physik. Chem.* **29**, (1899) 465; *Dissert.*, 27):

Mol. in 1 l	$^1/_8$	$^1/_{16}$	$^1/_{32}$	$^1/_{64}$
Gefrierp.-Erniedr.°	0.306	0.178	0.100	0.059
Mol.-Gew.	309.2	259.3	227.9	191.9

Zu S. 1134, Z. 9 v. u. — Die elektrische Leitfähigkeit beträgt nach A. P. West u. H. C. Jones (*Am. Chem. J.* **44**, 1910) 538) [Temp.-Koeffizienten im Original]:

v	16	32	128	512	2048
μ_v 35°	48.06	54.92	72.26	92.92	118.4
μ_v 50°	59.34	67.36	87.65	111.3	141.4
μ_v 65°	71.36	80.47	103.4	130.0	165.4

Zu S. 1135, Ende des ersten Absatzes. — Die Zers. der Lsg. am Sonnenlichte unter B. von violettem Uranouranihydroxyd [vgl. S. 1070 u. 1540] erfolgt sehr langsam, schnell bei Ggw. gewisser organischer Stoffe, besonders von A. und Äther. Aloy (*Thèse*, 33).

C. *Uranoxalate.* C². *Uranoverbindungen.* a) *Uranooxalate.* β) *Normal.* $U(C_2O_4)_2,6H_2O$. — Zu S. 1136, Darst. (3). — Die Lsg. muß so stark angesäuert sein, daß die Fällung nicht sofort eintritt. J. Aloy (*Recherches sur l'Uranium et ses composés, Thèse* Nr. **21**, *Paris* **1901**, 25).

Zu S. 1136, Darst. (4). — $UO_2,2H_2O$ sei frisch gefällt, die Lsg. der Oxalsäure k. und verd. Aloy.

Zu S. 1137, Ende von Abschnitt a, β). — Gef. 45.1 u. 45.5% U, 20.8, 20.0 u. 20.2 H_2O (ber. 45.8, 20.5). Aloy.

C³. *Uranyloxalate.* b) *Normal.* $(UO_2)C_2O_4,3H_2O$. — Zu S. 1138, Z. 9 v. o. — Kann leicht rein erhalten werden. Wyrouboff.

Zu S. 1138, Ende des ersten Absatzes von C³, b). — Aus dem Gemisch der Lsg. mit der von Alkalioxalat erhält man je nach den Mengenverhältnissen der Bestandteile und den Bedingungen der Kristallisation vier Typen von Doppelsalzen: $M_2(UO_2)_2(C_2O_4)_3$, $M_2(UO_2)(C_2O_4)_2$, $M_6(UO_2)_2(C_2O_4)_5$ und $M_4(UO_2)(C_2O_4)_3$. G. Wyrouboff (*Bull. soc. franç. minér.* **32**, (1909) 352). [Weiteres bei den einzelnen Verbb.]

D. *Urantartrate.* b) *Uranyltartrat.* $UO_3,H_6C_4O_6$. β) *Mit 3 Mol.* H_2O.— Zu S. 1139, Z. 5 dieses Abschnitts. — Der Dissoziationsgrad wird berechnet aus der Gefrierpunktserniedrigung 0.122° einer $^1/_{16}$ Mol. in 1 l enthaltenden Lsg., welche das Mol.-Gew. 408.1 (statt 419.4) ergibt. C. Dittrich (*Z. physik. Chem.* **29**, (1899) 465; *Dissert.*, 27).

III. Uran, Kohlenstoff und Stickstoff. A. *Urancyanide* (?). b) *Uranylcyanid* (?). — Zu S. 1140, Z. 2 im zweiten Absatz. — Der Nd. besteht aus einem wechselnden Gemenge von Uranihydroxyd und Uranylcyanid. Aloy (*Thèse*, 31).

Zu S. 1140, Z. 2 v. u. im zweiten Absatz. — Die Lsg. in überschüssigem KCN ist sehr unbeständig und entwickelt schon an der Luft HCN. Viel schneller wird die Zers. beim Konzentrieren durch Wärme oder in der trocknen Leere. Aloy.

C. *Uranylacetat-Ammoniake und Ammoniumuranylacetat.* — So lies auf S. 1141 im letzten Absatz und dann weiter:

a) $(UO_2)(C_2H_3O_2)_2,xNH_3$. α) *Mit 2 Mol.* NH_3. — Man leitet in wasserfreie amylalkoh. Uranylacetat-Lsg. trockenes NH_3, bis die Fl. entfärbt ist, saugt den Nd. unter Ausschluß feuchter Luft ab, trennt durch Waschen mit reinem Ae. von Amylalkohol und befreit in der Leere oder im trockenen Luftstrom von Ae. — Gelbes amorphes Pulver. — Gef. 64.02% UO_2, 7.96 u.

7.98 (Mittel 7.97) NH_3, 27.80 u. 27.71 (CH_3COO) (ber. 64.11, 8.03, 27.86). Von Unruh (*Dissert.*, 25).

β) *Mit 3 Mol. NH_3.* — Man läßt α) längere Zeit in NH_3-Atm. stehen und bringt bis zum Verschwinden des NH_3-Geruchs und bis zur Gewichtskonstanz über H_2SO_4. — Orangefarbiges Pulver. — Gef. 61.54 u. 61.56 (Mittel 61.55)% UO_2, 11.50 u. 11.44 (Mittel 11.50) NH_3 (ber. 61.64, 11.57). Von Unruh (*Dissert.*, 25).

γ) *Mit 4 Mol. NH_3.* — Aus α) und fl. NH_3 im Weinholdschen Gefäße. — Tief orangefarbiges Pulver. — Nur unterhalb 5° unzers. haltbar. — Gef. 59.92 u. 59.25 (Mittel 59.24)% UO_2, 14.75 u. 14.74 (Mittel 14.75) NH_3 (ber. 59.35, 14.86). Von Unruh (*Dissert.*, 24).

b) $(NH_4)(UO_2)(C_2H_3O_2)_3$. — [Nun folgt Abschnitt C. von S. 1141 und S. 1142.]

D. *Ammoniumuranoxalate.* D². *Ammoniumuranyloxalate.* a) $(NH_4)_2(UO_2)(C_2O_4)_2,xH_2O$. α) *Mit 2 Mol. H_2O.* — So lies auf S. 1143, Z. 16 v. u. und ergänze den Abschnitt durch die folgenden Angaben. — Man läßt eine Lsg. äquimol. Mengen von $(NH_4)_2C_2O_4$ und $(UO_2)C_2O_4$ bei 40° auskristallisieren. — Rhombische, meist sehr trübe Kristalle, isomorph mit den entsprechenden Rb- und Cs-Verbb. Sehr starke Doppelbrechung. 0.6890 : 1 : 1.2059. Verliert sein H_2O bei 110°. — Gef. 55.36% UO_3, 27.73 C_2O_3, 6.73 H_2O (ber. 55.38, 27.70, 6.92). G. Wyrouboff (*Bull. soc. franç. minér.* **32**, (1909) 353).

Auf S. 1144 füge vor Abschnitt E. ein:

b) $(NH_4)_4(UO_2)(C_2O_4)_3$. — Man verdampft eine Lsg. äquimol. Mengen von $(NH_4)_2C_2O_4$ und $(UO_2)C_2O_4$ bei 60° und dekantiert von einer anscheinend nicht homogenen Ausscheidung von Nadeln. Die Verb. bildet sich umso leichter, je höher die Temp. der Lsg. ist, z. B. bei 65°. — Große trübe monokline Kristalle. 0.8672 : 1 : 1.2362. β = 101° 43′. Isomorph mit $Tl_4(UO_2)(C_2O_4)_3$. — Gef. 16.92% $(NH_4)_2O$, 47.5 UO_3, 35.45 C_2O_3 (ber. 17.10, 47.37, 35.53). Wyrouboff (*a. a. O.*, 360).

F. *Amindiuranate.* — Dieser Abschnitt auf S. 1144 ist folgendermaßen zu erweitern:

F¹. *Diuranate der Fettsäure-Amine.* a) *Allgemeines.* — Man fügt die Amine entweder als solche oder in 33%ig. wss. Lsg. zu einer wss. Lsg. von $(UO_2)(NO_3)_2$, reinigt durch Dekantieren und Filtrieren und trocknet bis zur Gewichtskonstanz bei 100°. — Amorphe, unl., steif gelatinöse, hellgelb bis orangefarbene Verbb., die beim Trocknen dunkler werden. Die Zus. der einzelnen Verbb. ist nicht konstant und wechselt um so mehr, je mehr C sie enthalten. A. J. Carson u. T. H. Norton (*Am. Chem. J.* **10**, (1888) 219).

b) *Einzelne Verbindungen.* α) *Methylamindiuranat.* $(NH_3.CH_3)_2U_2O_7$. — Glänzend kanariengelb. Von zwei getrennt dargestellten Präparaten gab I bei Verbrennung schwarzes, II grünes Oxyd. — Gef. I 74.13, II 72.54% U (ber. 73.17). Carson u. Norten.

β) *Dimethylamindiuranat.* $[NH_2(CH_3)_2]_2U_2O_7$. — Analog α). — Bei Verbrennung grünes Oxyd. — Gef. 74.27 und 74.25% U (ber. 70.17). Carson u. Norton.

γ) *Trimethylamindiuranat.* $[NH(CH_3)_3]_2U_2O_7$. — Analog β). — Gef. 71.23 u. 71.11% U (ber. 67.41). Carson u. Norton.

δ) *Äthylamindiuranat.* $(NH_3.C_2H_5)_2U_2O_7$. — Stabilste Verb. Gelblich orangefarben. Gibt bei Verbrennung schwarzes Oxyd. — Gef. 69.90 u. 70.17% U (ber. 70.17). Carson u. Norton.

ε) *Diäthylamindiuranat.* $[NH_2(C_2H_5)_2]_2U_2O_7$. — Orangefarben. Bei Verbrennung schwarzes Oxyd. — Gef. 61.20 u. 61.24% U (ber. 64.86). Carson u. Norton.

ζ) *Triäthylamindiuranat.* $[NH(C_2H_5)_3]_2U_2O_7$. — Gelbbraun. Beim Verbrennen schwarzes Oxyd. Gef. 63.13 u. 62.60% U (ber. 60.30). Carson u. Norton.

η) *Isobutylamindiuranat.* $(NH_3.C_4H_9)_2U_2O_7$. — Hellorange. Von zwei getrennt dargestellten Prodd. gab bei Verbrennung I schwarzes, II grünes Oxyd. — Gef. I 69.41 und 72.57, II 71.88% U (ber. 64.86). Carson u. Norton.

F². *Diuranate der aromatischen Amine.* a) *Allgemeines.* — Fügt man aromatische Amine zu Lsgg. von $(UO_2)(NO_3)_2$, so erhält man außerordentlich unbeständige Verbb., die sich meist sofort wieder zersetzen. Carson u. Norton.

b) *Einzelne Verbindungen.* α) *Von Anilin.* — Man fügt Anilin zu einer wss. Lsg. (I) von $(UO_2)(NO_3)_2$ oder zu einer Lsg. in über $CaCl_2$ getrocknetem Ae. (II). — Grün. Nach (I) bei Verbrennung grünes, nach (II) schwarzes Oxyd. — Gef. 78.56, 40.27, 51.41% U (ber. 61.54). Carson u. Norton.

β) *Von Toluidin.* — Ebenso unbefriedigende Ergebnisse. Carson u. Norton.

VI. Uran, Kohlenstoff und Phosphor. — Gleich hier hinter ist auf S. 1145 einzufügen [der Abschnitt *Ammoniumuranophosphatoxalat* wird B.]:

A. *Verbindungen der unterphosphorigen und phosphorigen Säure mit Uranooxalsäure.* — Phosphorige und unterphosphorige Säure verhalten sich gegen Orthouranooxalate ähnlich wie die Phosphorsäure. Analysierbare kristallisierte Körper konnten nicht erhalten werden. Rossi (*Beitr. z. Kenntn. des vierwertigen U; Dissert.*, München **1902**).

VII. Verbindungen von Uransalzen mit organischen Stoffen. A. Von *Uranylnitrat.* a) *Mit Äthylendiaminnitrat.* — So lies den Anfang des Abschnitts VII, A. auf S. 1145. Hinter ihm füge ein:

b) *Mit Äther.* α) *Verbindungen von unbestimmter Zusammensetzung.* — Eine äth. Lsg. von $(UO_2)(NO_3)_2,6H_2O$, die von dem H_2O durch trockenes Ca befreit worden ist, bildet in einem Gemisch von Kohlensäureschnee und Aceton sehr schöne Kristalle einer Verb. von Uranylnitrat und Ae. Solcher Verbb. gibt es mindestens zwei, von denen die eine bei −70° aus verd. Lsgg. auskrist., die andere aus der Schmelze der ersteren bei −10° sich in ziemlich voluminösen Kristallen abscheidet. Beide Verbb. verlieren im trocknen Luftstrom bei gewöhnlicher Temp. sämtlichen Ae. und hinterlassen den gleichen hellgelben Rückstand von $(UO_2)(NO_3)_2,2H_2O$ [s. dieses]. P. Lebeau (*Bull. soc. chim.* [4] **9**, (1911) 296).

β) *Mit weniger als 1 Mol. Äther.* — Man läßt über ε) längere Zeit bei 100° einen trocknen Luftstrom streichen. — Gef. 62.75% UO_2, 28.63 NO_3; also $UO_2 : NO_3 : Ae. = 1 : 1.99 : 0.49$. Von Unruh (*Einw. von trocknem NH_3 auf wasserfreie Uranylsalze, Dissert., Rostock* **1909**, 14).

γ) $(UO_2)(NO_3)_2,C_4H_{10}O,3H_2O$. — Man löst krist. Uranylnitrat $[(UO_2)(NO_3)_2, 6H_2O]$ in Ae., wobei sich das Kristallwasser in Form einer konz. Uranylsalz-Lsg. am Boden des Gefäßes absetzt, während die Hauptmenge der Verb. in Ae. gel. wird, und verdunstet die äth. Lsg. nach vorsichtigem Dekantieren von der wss. Schicht in der Leere oder im trocknen Luftstrom. — Gelbgrün, kristallinisch, fluoreszierend. — Gef. 51.84 u. 51.80% UO_2, 23.71 u. 23.73 NO_3, 14.02 $C_4H_{10}O$ (ber. 51.86, 23.69, 14.13). Von Unruh (*Dissert.*, 10).

δ) *Mit etwa $1^1/_2$ Mol. Äther.* — Man läßt ε) längere Zeit in der Leere stehen. — Gef. 53.59% UO_2, 24.48 NO_3; also $UO_2 : NO_3 : Ae. = 1 : 2 : 1.49$. Von Unruh (*Dissert.*, 14).

ε) $(UO_2)(NO_3)_2,2C_4H_{10}O$. — Man löst $(UO_2)(NO_3)_2,3H_2O$ [vgl. dieses, Darst. (6)] in reinem Ae., fügt in einem Erlenmeyer-Kolben mit aufgesetztem $CaCl_2$-Rohr Na in kleinen Stücken unter Umschütteln hinzu, wobei ein geringer Teil in $Na_2U_2O_7$ übergeht, gießt, sobald die Entw. von H aufgehört hat, die nun wasserfreie Lsg. durch ein Faltenfilter und dunstet im trocknen Luftstrom bis zur Kristallisation ein. Ausbeute 25 g aus 30 g $(UO_2)(NO_3)_2,3H_2O$. Von Unruh (*Dissert.*, 8). — 2. Käufliches wasserfreies Uranylnitrat (C. A. F. Kahlbaum) wird in der Leere längere Zeit über H_2SO_4 gehalten, dann in Ae. gel., von Verunreinigungen abfiltriert, und die Lsg. wie bei (1) behandelt. Ausbeute 25 bis 26 g aus 20 g. Von Unruh (*Dissert.*, 9). — 3. Man schüttelt die äth. Lsg. von

$(UO_2)(NO_3)_2,3H_2O$ mit trocknem $CaCl_2$ mehrere Stunden kräftig durch, filtriert die Lsg. und verfährt unter Zusatz von Na wie bei (1). Ausbeute 10 bis 12 g aus 30 g wegen B. von Uranat. Von Unruh (*Dissert.*, 12). — 4. Man schüttelt die äth. Lsg. von $(UO_2)(NO_3)_2,3H_2O$ mit wasserfreiem $CuSO_4$ tüchtig durch, filtriert, schüttelt wieder durch, wiederholt dies zwei- bis dreimal und vernichtet geringe noch vorhandene Mengen W. durch Na. Von Unruh (*Dissert.*, 18). — Gelbgrüne strahlenförmig gruppierte Nadeln. Von Unruh (*Dissert.*, 9). Läßt sich von Ae. nicht ohne tief gehende Zers. trennen. Verliert in der Leere einen großen Teil Ae. (etwa $^1/_2$ Mol.), noch mehr (etwa $1\,^1/_2$ Mol.) bei 100° im trocknem Luftstrom. Von Unruh (*Dissert.*, 13). [Vgl. δ) u. β)].

	Berechnet	Von Unruh Gefunden							
		nach (1)		(2)		(3)		(4)	
UO_2	49.95	49.76	49.87	49.91	49.89	49.89	49.86	49.63	49.72
NO_3	22.82	22.89	22.92	22.83	22.82	22.89	22.83	22.67	22.85

c) *Mit Pyridinnitrat.* $3C_5H_5N.HNO_3,(UO_2)(NO_3)_2,2H_2O$. — Man dampft die Lsg. der beiden Komponenten auf dem Wasserbade ab, löst den erhaltenen festen amorphen Körper in h. W., krist. durch Stehenlassen aus, saugt ab, trocknet und krist. nochmals aus h. A. um. — Gelbe gut ausgebildete Kristalle, u. Mk. federförmig angeordnete Nadeln. Beim Stehen an der Luft nicht zers. Ll. in W. und in A., unl. in Ae. — Gef. 27.48% C_5H_5N, 27.83 U (ber. 27.62, 27.97). L. Pincussohn (*Beiträge z. Kenntn. der Pyridinverbb., Dissert., Berlin* **1897**, 27).

Auf S. 1145 füge vor Abschnitt VII, B. ein:

A[a]. *Von Uranylnitrat-Ammoniaken. Mit Äther.* a) $(UO_2)(NO_3)_2,2NH_3$, $C_4H_{10}O$. — Man läßt durch die äth. Lsg. von $(UO_2)(NO_3)_2$ bis zur völligen Entfärbung der Fl. einen Strom von NH_3-Gas streichen, filtriert den Nd. unter Abschluß feuchter Luft und trocknet im Exsikkator über H_2SO_4. — Eigelbes Pulver. — Gef. 53.81, 53.77, 53.76% UO_2, 24.66 u. 24.79 NO_3, 6.60, 6.58, 6.64 NH_3 (ber. 53.92, 24.63, 6.75). Von Unruh (*Dissert.*, 15).

b) $(UO_2)(NO_3)_2,3NH_3,xC_4H_{10}O$. α) *Mit weniger als 1 Mol. Äther.* — Man bringt Verb. A, b) [so wohl richtiger als, wie im Original steht, $(UO_2)(NO_3)_2,2NH_3$] in eine NH_3-Atm. und läßt bis zur Gewichtskonstanz und Verschwinden des NH_3-Geruchs im H_2SO_4-Exsikkator. — Orangegelb. Ziemlich beständig; hält sich im geschlossenen Gefäß lange Zeit unverändert. — Gef. 54.16 u. 54.20 (Mittel 54.18)% UO_2, 29.91 u. 24.89 (Mittel 24.90) NO_3, 10.04 u. 10.11 (Mittel 10.08) NH_3. Also $UO_2 : NO_3 : NH_3 : C_4H_{10}O = 1 : 1.95 : 2.96 : 0.73$. Von Unruh (*Dissert.*, 20).

β) *Mit 1 Mol. Äther.* — Man läßt über äth. Uranylnitrat [s. Verbb. A, b)] trockenes NH_3 streichen, wobei die Kristallnadeln in ein gelbes, nach längerer Zeit immer lebhafter und dunkler werdendes, schließlich orangefarbenes Pulver zerfallen, läßt die Verb. so lange in der NH_3-Atm., bis im geschlossenen Gefäß Gewichtskonstanz eintritt, und bringt sie kurze Zeit über H_2SO_4 in den Exsikkator, bis sich der Geruch nach NH_3 eben verloren hat. Das so entstandene Prod. enthält anscheinend $(UO_2)(NO_3)_2,3NH_3$ und $(UO_2)(NO_3)_2,4NH_3$ und geht beim Stehen im geschlossenen Gefäß allmählich unter NH_3-Verlust in Verb. A[a],b,β) über. — Gef. 51.95 u. 51.96% UO_2, 23.80 u. 23.77 NO_3, 9.72 u. 9.68 NH_3 (ber. 52.16, 23.82, 9.80). Von Unruh (*Dissert.*, 19).

c) $(UO_2)(NO_3)_2,4NH_3$ *mit Äther.* — Durch Behandeln von A,b) oder A[a],a) mit fl. NH_3 im Weinhold'schen Gefäß. — Tief orangerotes amorphes Pulver. Nur unter 5° beständig. Zers. sich schon bei gewöhnlicher Temp., wenig oberhalb 20° sehr heftig und

geht unter Entw. von NH_3 in b) über. — Gef. 52.55 u. 52.51 (Mittel 52.53) % UO_2, 24.14 u. 24.19 (Mittel 24.16) NO_3, 13.11 u. 13.09 (Mittel 13.10) NH_3. Also $UO_2 : NO_3 : NH_3 : C_4H_{10}O = 1 : 2.01 : 3.98 : 0.7$. Von Unruh (*Dissert.*, 20).

Auf S. 1145 ist vor Z. 4 v. u. einzufügen:

B[1]. *Von saurem Uranylsulfat. Mit β-Lutidinsulfat.* $2C_7H_9N.H_2SO_4$, $(UO_2)(SO_4)_3$. — Man mischt Uranylsulfat mit β-Lutidinsulfat, läßt lange stehen und trocknet bei 100°. — Gelbe M. aus kleinen Kristallen. — Gef. 19.10% C, 2.54 H (ber. 19.27, 2.29). C. G. Williams (*Roy. Soc., 15. Dezember* **1881**; *Chem. N.* **44**, (1881) 308).

C. *Von Uranchloriden.* C[2]. *Von Uranylchlorid.* — Auf S. 1147 ist vor Abschnitt d) einzufügen:

c[a]) *Mit Anilin.* $(UO_2)Cl_2, 2C_6H_5NH_2$. — Aus alkoh. Lsgg. in gelben aus A. kristallisierbaren Nadeln. A. R. Leeds (*J. Am. Chem. Soc.* **3**, (1882); *J. B.* **1882**, 502).

c[b]) *Mit p-Toluidin.* $(UO_2)Cl_2, 2C_7H_9N$. — Erhältlich durch Verdampfen der entsprechenden alkoh. Lsgg. und aus Anilin umkristallisierbar. — Grünlich gelbe lange dicke anscheinend rhombische Prismen. Leeds.

c[c]) *Mit Pyridinchlorhydrat.* $2C_5H_5N.HCl, (UO_2)Cl_2$. — Man löst UO_3 in alkoh. HCl, gibt Pyridinchlorhydrat hinzu, saugt die sofort reichlich abgeschiedene Verb. ab, wäscht mit A. und trocknet. — Gelbliches Pulver aus kleinen Kristallen. Ll. in W. mit schwach gelber Farbe, die bei weiterer Verd. nicht mehr wahrzunehmen ist. Wl. in k. A., l. in w. mit gelber Farbe. — Gef. 41.15 u. 41.43% U, 26.54 u. 26.18 Cl (ber. 41.72, 24.74). B. Kalischer (*Zur Kenntnis der Halogenide des höherwert. W und Mo, Dissert., Berlin* **1902**, 49).

c[d]) *Mit β-Lutidinchlorhydrat.* $2C_7H_9N.HCl, (UO_2)Cl_2$. — Man mischt Lsgg. von β-Lutidinchlorhydrat und Uranylchlorid. — Schön gelb. — Gef. 26.90% C, 3.39 H (ber. 26.67, 3.17). Williams.

d) *Mit Chinolinchlorhydrat.* $2C_9H_7N.HCl, (UO_2)Cl_2$. — Zu S. 1147, Schluß von Abschnitt d). — Darst. und Eigenschaften ähnlich wie bei $2C_5H_5N.HCl, (UO_2)Cl_2$; nur Farbe etwas heller. — Gef. 36.16 u. 35.81% U, 22.08 u. 22.48 Cl (ber. 35.61, 21.10). Kalischer (*Dissert.*, 49).

C[3]. *Von Uranylchlorid-Ammoniaken. Mit Äthyläther.* a) $(UO_2)Cl_2, 2NH_3$, $C_4H_{10}O$. — Zu S. 1147, Z. 4 dieses Abschnitts. — 2. Man leitet in eine wasserfreie amylalkoh. Lsg. von $(UO_2)Cl_2$ trockenes NH_3 bis zur Entfärbung, saugt den Nd. unter Ausschluß feuchter Luft ab und befreit ihn durch Waschen mit reinem Ae. völlig von Amylalkohol. Von Unruh (*Dissert.*, 22).

Zu S. 1147, Z. 4 v. u. — Gef. 60.13 u. 60.15 (Mittel 60.14)% UO_2, 15.61 u. 15.65 (Mittel 15.63) Cl, 7.46 u. 7.49 (Mittel 7.48) NH_3 (ber. 60.38, 15.76, 7.54). Von Unruh.

Auf S. 1148 ist vor Abschnitt D. einzufügen:

c) $(UO_2)Cl_2, 4NH_3$ *mit Äther.* — Man übergießt a), das längere Zeit in der Leere aufbewahrt ist [um den Ae. zu entfernen zwecks Darst. von $(UO_2)Cl_2, 4NH_3$; für die ätherhaltige Verb. also nicht nötig], im Weinholdschen Gefäß mit fl. NH_3 und gießt dieses wieder ab. — Tief orangerotes amorphes Pulver. Beginnt sich schon bei 10° unter Entw. von NH_3 und Aufhellen der Farbe zu zers. — Gef. 63.24 u. 63.18 (Mittel 63.21) % UO_2, 16.51 u. 16.55 (Mittel 16.53) Cl, 15.79 u. 15.81 (Mittel 15.80) NH_3. Also $UO_2 : Cl : NH_3 : Ae. = 1 : 2 : 3.98 : 0.26$. Von Unruh (*Dissert.*, 23).

D. *Von Uranylbromid.* — Gleich hier hinter ist auf S. 1148, Z. 7 v. o. das Folgende einzufügen [„*Mit Pyridinbromhydrat*“ wird b)]:

a) *Mit Äther.* $(UO_2)Br_2,2C_4H_{10}O$. — 1. Man löst $(UO_2)Br_2,7H_2O$ in Ae., dekantiert vom Kristallwasser, schüttelt die Lsg. wiederholt mit trockenem $CaCl_2$ und behandelt nach dem Filtrieren mit Na bei aufgesetztem $CaCl_2$-Rohr, trennt von Verunreinigungen an $CaCl_2$ und Br (abgeschieden als NaBr), filtriert unter Ausschluß feuchter Luft und engt durch einen trockenen Luftstrom langsam ein. Ausbeute ziemlich gut, da nur wenig Uranylsalz in Uranat übergeht. — 2. Man trennt das Gemisch von $(UO_2)Br_2$ und UBr_4, das beim Erhitzen von UO_2 im Br-Strom entsteht [vgl. UBr_4 (S. 1554], durch Verreiben mit alkohol- und wasserfreiem Ae., in dem nur $(UO_2)Br_2$ l. ist, filtriert unter Ausschluß feuchter Luft und engt im trocknen Luftstrom ein. — Gelbgrüne fluoreszierende warzenförmig gruppierte Nadeln. Färbt sich an der Luft durch Abscheidung von Br sehr schnell rot. Verliert Kristalläther ziemlich leicht, doch läßt sich dieser nicht vollkommen austreiben. Stark hygroskopisch. Von Unruh (*Dissert.*, 27).

	Berechnet	nach von Unruh Gefunden (1)		(2)	
UO_2	46.85	46.75	46.72	46.72	46.77
Br	27.61	27.53	27.55	27.49	27.54

Auf S. 1148 ist hinter Abschnitt D. einzufügen:

D[a]. *Von Uranylbromid-Ammoniak. Mit Äthyläther.* $(UO_2)Br_2,2NH_3,C_4H_{10}O$(?) — Man leitet trockenes NH_3 durch eine wasserfreie äth. Lsg. von $(UO_2)Br_2$ [Darst. s. unter $(UO_2)Br_2,2C_4H_{10}O$ (oben)], saugt den Nd. unter Ausschluß feuchter Luft ab und trocknet im Exsikkator über H_2SO_4. — Eigelb, voluminös. Verliert im trockenen Luftstrom den Ae. fast völlig. — Gef. 50.41 u. 50.42 % UO_2, 29.59 u. 29.58 Br, 6.26 u. 6.25 NH_3 (ber. 50.53, 29.66, 6.30). Von Unruh (*Dissert.*, 29).

D[b]. *Von Uranyljodid. Mit Äthyläther.* $(UO_2)J_2,2C_4H_{10}O$ (?) — Beim Eindunsten einer äth. Lsg. von $(UO_2)J_2$ [S. 1555] in der Leere oder im trocknen Luftstrom erhält man warzenförmig gruppierte Nadeln, die mit Jod verunreinigt sind. Von Unruh (*Dissert.*, 33).

D[c]. *Von Uranyljodid-Ammoniak. Mit Äthyläther.* $(UO_2)J_2,2NH_3,C_4H_{10}O$. — Man leitet durch eine frisch dargestellte äth. Lsg. von $(UO_2)J_2$ [S. 1555] trockenes NH_3, filtriert den Nd., wäscht mit Ae. und trocknet. — Goldgelbes amorphes Pulver. — Gef. 42.72 u. 42.67 % UO_2, 39.98 u. 39.91 J, 5.24 u. 5.14 NH_3 (ber. 42.86, 40.09, 5.37). Von Unruh (*Dissert.*, 34).

Uran und Kalium.

VI. Uran, Kalium und Kohlenstoff. D. *Kaliumuranoxalate.* D[2]. *Kaliumuranyloxalate.* a) $K_2(UO_2)_2(C_2O_4)_3,xH_2O$. β) *Mit 4 Mol. H_2O.* — Zu S. 1167, Z. 3 von Abschnitt D[2], a, β). — Man dampft die Mutterlauge, aus der sich Verb. b, α) abgeschieden hat, bei 40° ein. G. Wyrouboff (*Bull. soc. franç. minér.* **32**, (1909) 364).

Zu S. 1167, Z. 6 von Abschnitt D[2], a, β). — Unbestimmbare Kristalle. Verliert bei 110° 3 Mol. H_2O (gef. 5.94 %, ber. 5.64). — Gef. 9.88 % K_2O, 59.78 UO_3, 22.46 C_2O_3 (ber. 9.81, 60.13, 22.55). Wyrouboff.

b) $K_2(UO_2)(C_2O_4)_2,xH_2O$. α) *Mit 3 Mol. H_2O.* — Zu S. 1167, Z. 2 von Abschnitt D[2], b, α). — 2. Man läßt eine h. Lsg. von äquimol. Mengen $K_2C_2O_4$ und $(UO_2)C_2O_4$ langsam erkalten. Wyrouboff (*a. a. O.*, 352).

Zu S. 1167, Z. 6 von Abschnitt D^2, b, α). — Trübe monokline Platten. 0.49133 : 1 : 1.0734. β = 90°58'. WYROUBOFF.

Zu S. 1167, Z. 6 von Abschnitt D^2, b, α). — Verliert bei 110° 2 Mol. H_2O (gef. 6.61%, ber. 6.20). WYROUBOFF.

Zu S. 1167, Schluß von Abschnitt D^2, b, α). — Gef. 16.01% K_2O, 49.74 UO_3, 27.70 C_2O_3 (ber. 16.21, 49.65, 24.83). WYROUBOFF.

c) $K_6(UO_2)_2(C_2O_4)_5,10H_2O$. — Zu S. 1168, Z. 2 von Abschnitt D^2, c). — Man läßt eine Lsg. von $K_2O.UO_2,3C_2O_3,5H_2O$ langsam an der Luft oxydieren. — Trikline Tafeln. 1.9974 : 1 : 2.0276. α = 100°21', β = 120°14', γ = 87°1'. Verliert bei 110° 8.5 Mol. H_2O (gef. 10.94, ber. 11.01%). — Gef. 20.07% K_2O, 40.95 UO_3, 25.96 C_2O_3 (ber. 20.30, 40.82, 25.92). WYROUBOFF (*a. a. O.*, 362).

Uran und Rubidium.

Auf S. 1170 ist vor „Uran und Cäsium" einzufügen:

F. *Rubidiumuranyloxalat.* $Rb_2(UO_2)(C_2O_4)_2,2H_2O$. — Man läßt eine Lsg. von äquimol. Mengen $Rb_2C_2O_4$ und $(UO_2)C_2O_4$ bei 50° verdunsten oder langsam erkalten (im ersteren Fall größere Kristalle). — Rhombisch. 0.6619 : 1 : 1.1903. Sehr starke Doppelbrechung; isomorph mit $(NH_4)_2(UO_2)(C_2O_4)_3,2H_2O$. Verliert bei 110° kein H_2O. Swl. — Gef. 72.25% Rb_2O,UO_3, 22.20 C_2O_3 (ber. 72.50, 21.95). WYROUBOFF (*a. a. O.*, 355).

Uran und Cäsium.

D. *Cäsiumuranyloxalate.* a) $Cs_2(UO_2)_2(C_2O_4)_3$. — So lies auf S. 1171 und füge auf Z. 2 dieses Abschnitts ein. — 2. Man läßt eine Lsg. von äquimol. Mengen $Cs_2C_2O_4$ und $(UO_2)C_2O_4$ auskristallisieren. WYROUBOFF (*a. a. O.*, 357).

Auf S. 1171 ist hinter Abschnitt D. einzufügen:

b) $Cs_2(UO_2)(C_2O_4)_2,2H_2O$. — Beim Abdampfen der Mutterlauge von a) nach 2). — Große rhombische Kristalle. Isomorph mit den entsprechenden Rb-, NH_4- und Tl-Verbb. 0.65355 : 1 : 1.1743. Sehr stark doppelbrechend. Verliert bei 120° sehr langsam 1 Mol. H_2O (gef. 2%, ber. 2.4). — Gef. 76.04% Cs_2O,UO_3, 19.30 C_2O_3 (ber. 76.00, 19.20). WYROUBOFF (*a. a. O.*, 355).

Uran und Lithium.

H. *Lithiumuranyloxalat.* $Li_2(UO_2)(C_2O_4)_2.xH_2O$. a) *Mit 4½ Mol. H_2O.* — So lies auf S. 1174, Z. 10 v. o. und füge nach der beschriebenen Verb. vor „Uran und Natrium" ein:

b) *Mit 5½ Mol. H_2O.* — Man läßt eine Lsg. äquimol. Mengen von $Li_2C_2O_4$ und $(UO_2)C_2O_4$ bei 40° verdunsten. — Unmeßbare Kristalle. Verliert bei 120° 4.5 Mol. H_2O (gef. 14.55%, ber. 14.43). — Gef. 5.20% Li_2O, 51.31 UO_3, 26.01 C_2O_3 (ber. 5.34, 51.34, 25.67). WYROUBOFF (*a. a. O.*, 359).

Uran und Natrium.

I. Uran, Natrium und Sauerstoff, auch Stickstoff. A. *Natriumuranate.* d) $Na_2O,2UO_3$. *Bzw.* $Na_2U_2O_7$. α) *Wasserfrei.* — Zu S. 1175, Z. 3 von Abschnitt d, α). — 3. Man löst $(UO_2)(NO_3)_2,6H_2O$ in Ae., fügt zur dekantierten äth. Lsg. Na in kleinen Stücken im Erlenmeyer-Kolben mit aufgesetztem $CaCl_2$-Rohr und läßt einige Stunden stehen. Die Umsetzung $6Na + 2(UO_2)(NO_3)_2 + 3H_2O = Na_2U_2O_7$

$+ 2NaNO_3 + 6H$ ist vollständig. H. von Unruh (*Einw. von trocknem NH_3 auf wasserfreie Uranylsalze, Dissert., Rostock* **1909**, 11). Bei den Darstt. von $(UO_2)(NO_3)_2.2C_4H_{10}O$ als Nebenprod. in kleinen Mengen nach vorstehender Gleichung. Von Unruh (*Dissert.*, 8).

B. *Natriumperuranate.* b) $2Na_2O.UO_6.9(8)H_2O$. *Bzw.* $2Na_2O_2.UO_4.9(8)H_2O$. — Zu S. 1176, Z. 18 v. u. — 2. Uranylnitrat-Lsg. gibt mit Na_2O_2 einen Nd., der sich bei längerer Einw. mit gelber Farbe löst. Auf Zusatz von A. fällt ein gelber Nd., der nach einiger Zeit kristallinisch erstarrt (Unterschied von $Na_2U_2O_7$). Kassner (*Arch. Pharm.* **232**, 226; *J. B.* **1894**, 2383).

Zu S. 1176, Z. 13 v. u. — L. in W. Mit HCl Entw. von Cl. Nimmt aus der Luft CO_2 auf und verliert Sauerstoff. Kassner.

c) *Natriumuranylperuranate.* α) $Na_2O.UO_3.UO_6.6H_2O$. — So lies auf S. 1177, Z. 13 v. o. und füge dann vor C. ein:

β) $Na_2(UO_2)UO_8$(?). — Wird die gelbe Lsg. von c. α) vor dem Zusatz von A. kurze Zeit erwärmt, so wird sie weinrot. Versetzt man nun mit A., so scheidet sich zunächst ein rotes Öl ab, das später kristallinisch wird. Wahrscheinlich handelt es sich um ein gemischtes Peruranat, das aus dem obigen durch Abgabe von O entstanden ist, vielleicht nach folgender Gleichung: $2(Na_4UO_5 + 8H_2O) = Na_2(UO_2)UO_8 + 6NaOH + 13H_2O + 3O$. — Rote Kristallnadeln. L. in W. Mit HCl Entw. von Cl. Nimmt aus der Luft CO_2 auf und verliert O. Beim Erhitzen der roten Lsg. B. von $Na_2U_2O_7$. Kassner.

VI. Uran, Natrium und Kohlenstoff. B. *Natriumuranylacetat.* b) $Na(UO_2)(C_2H_3O_2)_3$. — Zu S. 1181, Z. 2 dieses Abschnitts. — Durch Einw. von Na auf $(UO_2)(C_2H_3O_2)_2$. Streng (*Ber. Oberhess. Ges. Natur- u. Heilk.* **22**, (1883) 233).

Zu S. 1181, Z. 6 v. u. — Zur Mikro-Rk. auf Na benutzt von Behrens (1895). W. Lenz u. N. Schorl (*Z. anal. Chem.* **50**, (1911) 263).

C. *Natriumuranoxalate.* b) *Natriumuranyloxalat.* β) $Na_2(UO_2)(C_2O_4)_2.xH_2O$. β¹) *Mit 4 Mol. H_2O.* — So lies auf S. 1182 und füge auf Z. 3 von Abschnitt b, β) zu. — Man erhält die Verb. in Lsg., wenn man zu einer Natriumoxalat-Lsg. in einem Kolben von gelbem Glase festes Uranyloxalat (Darst. nach Peligot) in großem Überschuß zufügt und mehrere Tage mit Hilfe eines kleinen Elektromotors schüttelt. C. Dittrich (*Die Uranylsalze vom physik.-chemischen Standpunkte aus betrachtet, Dissert., Leipzig* **1894**, 72).

Auf S. 1182 ist vor Z. 9 v. u. einzufügen:

β²) *Mit 6 Mol.* H_2O. — Man läßt eine Lsg., die $(UO_2)C_2O_4$ und NaC_2O_4 im Verhältnis 1 : 1.5 Mol. enthält, bei 30° oder 65° verdunsten. — Trikline Platten; 0.70545 : 1 : 2.5612. $\alpha = 85°2'$, $\beta = 95°57'$, $\gamma = 89°52'$. Läßt sich unverändert umkristallisieren. Verliert bei 120° 5 Mol. H_2O (gef. 15.02, ber. 14.95%). — Gef. 10.48% Na_2O, 48.06 UO_3, 23.53 C_2O_3 (ber. 10.30, 47.84, 23.92). Wyrouboff (*a. a. O.*, 357).

γ) $Na_6(UO_2)_2(C_2O_4)_5.13H_2O$. — Man läßt eine Lsg. von äquimol. Mengen $(UO_2)C_2O_4$ und $Na_2C_2O_4$ bei 50° kristallisieren. — Sehr kleine, nicht bestimmbare Kristalle. Verliert bei 120° 11 Mol. H_2O (gef. 14.45%, ber. 14.60). Ll. — Gef. 14.82% Na_2O, 41.94 UO_3, 26.72 C_2O_3 (ber. 13.72, 42.47, 26.55). Wyrouboff (*a. a. O.*, 364).

Uran und Calcium.

A. *Calciumuranate und -peruranate.* a) CaU_2O_7. *Calciumdiuranat.* — Zu S. 1188, Z. 1 von Abschnitt A,a). — 2. Entsteht neben b) bei Einw. von gebranntem CaO oder trocknem $CaCl_2$ auf eine äth. Lsg. von $(UO_2)(NO_3)_2,6H_2O$. Von Unruh (*Dissert.*, 12).

b) $CaUO_4$. *Normales Calciumuranat.* — Zu S. 1188, Z. 3 v. u. — 3. Neben (a) nach (2). Von Unruh. — 4. In sehr geringer Menge bei langem Glühen von $CaCO_3$ mit $(UO_2)SO_4$. W. Oechsner de Coninck (*Bull. Acad. Belg.* **1908**, 995).

D. *Calciumuranphosphate.* D². *Calciumuranylphosphate.* — Auf S. 1189 ist vor dem letzten Absatz einzufügen:

a[a]) $3(Ca(UO_2))O,P_2O_5,12H_2O$. — Gelbe, etwas grünliche M., u. Mk. rhombisch. Das Pulver verliert in 2 Tagen bei 65° das H_2O bis auf 13%; ein Blättchen wird trübe. — Gef. 6.51% CaO, 55.08 UO_2, (1.365 Fe_2O_3), 14.93 P_2O_5, 22.08 Glühverlust, Summe 99.965. E. Jannettaz (*Bull. soc. franç. minér.* **10**, (1867) 47).

E. *Calciumurankarbonate.* E¹. *Calciumuranokarbonat.* $Ca_2U(CO_3)_4,10H_2O$. — Zu S. 1190, Z. 2 dieses Abschnitts. — D. 2.14 bis 2.15. Rhombisch bipyramidal. a : b : c = 0.9539 : 1 : 0.7826. Březina bei P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 224). Formen {111}, {001}, {010}, {100}, {011}. Groth.

Auf S. 1193 ist vor „Uran und Silicium" einzufügen:

Uran und Aluminium.

Uranaluminium. A. *Allgemeines.* — 1. Man versieht Thermit-Al im Überschuß im Gemenge mit zuvor sorgfältigst getrocknetem gelben U_2O_3 [dargestellt durch Zers. von Ammoniumuranat] mit einer Zündmasse aus 80% BaO_2 und 20% Al und entzündet mit einem Streichholz. Man ist auf 3 Rkk. beschränkt und zwar diejenigen, die der Zus. U_2Al, UAl und UAl_2 entsprechen, da bei mehr Al keine Entflammung, bei mehr U kein metallischer Teil entsteht (weil der schwarze Korund das Metall völlig aufnimmt). Bessere Ergebnisse erhält man, wenn man die Mischung zuvor bei einer Temp. von 600° hält und dann sofort nach der Entflammung O auf die Oberfläche leitet. Trotz dieser Vorsichtsmaßregel gibt die Mischung U_2Al nur sehr schwer trennbare, mit kubischen Kristallen bedeckte Korundmasse. [Vergl. bei U_2Al_3, s. unter B,a).] UAl und UAl_2 entsprechende Mischungen geben schöne Metall-Nieren, die in der Al-M. eingebettet, aber immer leicht isolierbar sind. Nadelförmige Kristalle wurden aus einigen der Mischung UAl entsprechenden Nieren erhalten [vergl. UAl_3 weiter unten]. L. Guillet (*Bull. soc. d'encourag.* **101**, (1902) II, 254). — 2. Man elektrolysiert geschm. K_2UCl_6 [vgl. S. 1532] mit Al-Elektroden. J. Aloy (*Recherches sur l'Uranium et ses composés, Thèse No.* **21**, *Paris* **1901**, 15). — Vgl. a. Moissan (*Compt. rend.* **113**, (1891) 2).

B. *Einzelne Verbindungen.* a) U_2Al_3. — Aus einem Gemenge von 110 g Al und 390 g U_2O_3 (entsprechend U_2Al) nach der bei A. angegebenen Darst.-Weise. — Außerordentlich glänzende Würfel, sehr hart und zerbrechlich, eingebettet in der Al-Masse. Konnte metallographisch-mikroskopisch nicht untersucht werden. An der Luft anscheinend beständig, beim Erhitzen oxydierbar. Cl gibt bei 450° bis 500° zuerst rote Nadeln von UCl_5; beim weiteren Erhitzen bleibt nur $AlCl_3$ und UCl_4. W. bedeckt die Kristalle mit oberflächlicher grüner Uranoxyd-Schicht. Säuren greifen sehr leicht an. Guillet (*a. a. O.*, 255).

		Guillet	
U	74.76	73.5	74.2
Al	25.24	26.1	26.7
U_2Al_3	100.00	99.6	100.9

b) UAl_3. — 1. Aus einem Gemenge von 135 g Al und 365 g U_2O_3 (entsprechend UAl) nach der bei A. angegebenen Darst.-Weise. — 2. Ebenso auch aus Mischungen entsprechend UAl_2. — Nach (1) sehr feine nadelförmige Kristalle oder silberfarbiges Kristallpulver, indem man die gepulverten Metall-Nieren mit verd. HCl behandelt. $D.^{20}$ 5.32 (ber. ($D.^{20}$ des U = 18.4) 5.16). Sehr charakteristisches Mikro-Photogramm. Die Kristalle nehmen fast das ganze Bild ein und heben sich vom weißen Al-Grund ab. Sonstige Eigenschaften wie bei a). GUILLET.

		GUILLET	
U	40.31	41.4	41.2
Al	59.69	60.4	59.7
UAl_3	100.00	101.1	100.9

Uran und Chrom.

I. Uran, Chrom und Sauerstoff, auch Stickstoff und Kohlenstoff. — So lies auf S. 1194 in der ersten Zeile des zweiten Absatzes v. u.

Auf S. 1196 ist vor „II. Alkaliuranylchromate" einzufügen:

D. *Uranylchromat mit Pyridin.* $2UO_3,3CrO_3,2C_5H_5N$. — Man gibt mehrfach kleine Mengen Pyridin zu einer h. mäßig konz. Lsg. von 10 g Uranylnitrat und 4 g Chromtrioxyd, die HNO_3 enthält, und läßt abkühlen. Bei Anwendung von überschüssigem Pyridin und besonders in Abwesenheit von HNO_3 erhält man gelbe Ndd. von wechselnden Zuss. — Orangefarbige glänzende Kristalle, denen vielleicht die Konstitution $[(UO_2,2C_5H_5N)CrO_4:::::UO_2]Cr_2O_7$ zukommt. S. H. C. BRIGGS (*Z. anorg. Chem.* **56**, (1908) 259).

		BRIGGS	
UO_3	55.56	55.66	
CrO_3	29.11	28.66	28.93
C_5H_5N	15.33	15.4	
$2UO_3,3CrO_3,2C_5H_5N$	100.00	99.72	

Uran und Wolfram.

Auf S. 1198 ist hinter Abschnitt E. einzufügen:

F. *Uranylsilicowolframate.* a) *Allgemeines.* — Fügt man zu Lsgg. von 1 Mol. Silicowolframsäure Uranylnitrat in wachsenden Mengen, dampft die Lsgg. zur Vertreibung von HNO_3 ein, nimmt mit W. wieder auf und läßt durch Erkalten oder Verdunsten bei gewöhnlicher Temp. umkristalliseren, so erhält man immer intensiv gelbe, vollkommen isotrope isomorphe dicke oktaedrische Kristalle. Das Verhältnis von Säure zu Base ist in diesen Verbb. sehr verschieden, während das Verhältnis zu Säure zu W. nahezu konstant bleibt. Außer den folgenden Verbb. entstehen nach dieser Darst. noch Salze, die sich nicht auf eine einfache Formel zurückführen lassen. Sie bilden die Übergangsglieder zwischen den folgenden Verbb. und sind mit diesen isomorph und in jedem Verhältnis mischbar. G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **29** (1896) 343).

b) *Einzelne Verbindungen.* α) $6UO_3,3(12WO_3,SiO_2),91H_2O$. *Bzw.* $2UO_3$, $3(12WO_3,SiO_2) + 4H_2O.UO_3,87H_2O$. — Verliert bei 115° sämtliches H_2O. WYROUBOFF.

β) $5UO_3,3(12WO_3,SiO_2),90H_2O$. *Bzw.* $2UO_3,3(13WO_3,SiO_2) + 3H_2O.UO_3$, $87H_2O$. — Verliert bei 105° sämtliches H_2O. WYROUBOFF.

γ) $3UO_3,3(12WO_3,SiO_2),88H_2O$. *Bzw.* $2UO_3,3(12WO_3,SiO_2) + 3H_2O.UO_{23}$, $87H_2O$. — Verliert bei 105° sämtliches H_2O. WYROUBOFF.

δ) $2UO_3,3(12WO_3,SiO_2),87H_2O$. — Verliert bei 105° 60 Mol H_2O (gef. 10.09%, ber. 10.11). Wyrouboff.

ε) $5UO_3,9(12WO_3,SiO_2),264H_2O$. *Bzw.* $2[2UO_3,3(WO_3,SiO_2),87H_2O] + UO_3.3H_2O,3(12WO_3,SiO_2),87H_2O$. — Verliert bei 105° sämtliches H_2O. Wyrouboff.

ζ) $3UO_3,6(12WO_3,SiO_2),177H_2O$. *Bzw.* $2UO_3,3(12WO_3,SiO_2),87H_2O + UO_3.3H_2O,3(12WO_3,SiO_2),87H_2O$. — Verliert bei 105° 132 Mol. H_2O (gef. 11.19%, ber. 11.25). Wyrouboff.

η) $4UO_3,9(12WO_3,SiO_2).267H_2O$. *Bzw.* $2UO_3,3(12WO_3,SiO_2),87H_2O + 2[UO_3,3H_2O,3(12WO_3,SiO_2),87H_2O]$. — Verliert bei 105° sämtliches H_2O. Wyrouboff.

ϑ) *Von unbestimmter Zusammensetzung.* — Scheiden sich beim Eindampfen der Lsg. bei Tempp. oberhalb von 40° aus. Die Lsg. wird hierbei so zähe, daß sich die Kristalle nicht mehr von der Mutterlauge trennen lassen. — Stark doppelbrechende äußerst komplizierte Zwillinge. Wyrouboff.

	α)	Wyrouboff	β)	Wyrouboff	γ)	Wyrouboff
UO_3	14.52	14.67	12.42	12.71	7.88	7.92
$12WO_3,SiO_2$	71.71	71.51	73.60	73.40	77.85	77.66
H_2O	13.77	13.82	13.98	14.04	14.27	14.40
	100.00	100.00	100.00	100.15	100.10	99.98

	δ)	Wyrouboff	ε)	Wyrouboff	ζ)	Wyrouboff	η_1)	Wyrouboff
UO_3	5.39	5.53	4.53	4.52	4.09	4.03	3.65	3.09
$12WO_3,SiO_2$	79.93	79.57	80.52	80.31	80.82	80.95	81.12	81.16
H_2O	14.68	14.74	14.95	15.44	15.09	15.01	15.23	15.15
	100.00	99.84	100.00	106.27	100.00	99.99	100.00	99.40

Gustav Haas, A. J. Kieser und Th. Arendt.

WELLESLEY COLLEGE LIBRARY
3 5002 03399 4521

Chem
QD
151
G5
1905
3:2
75580